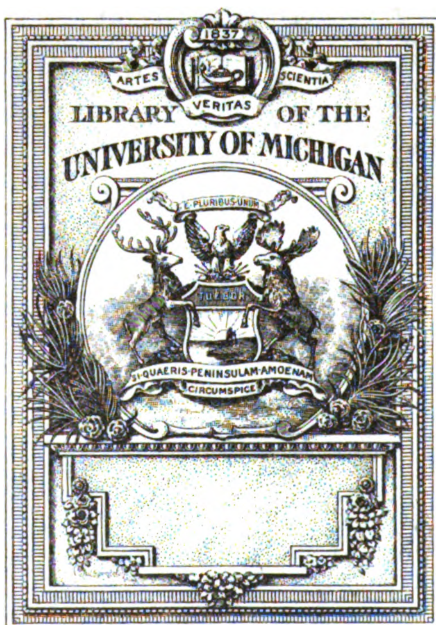

1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

JAHRES-BERICHT

ÜBER DIE LEISTUNGEN

DER

CHEMISCHEN TECHNOLOGIE

mit besonderer Berücksichtigung der

Gewerbestatistik

für das Jahr

1877.



Herausgegeben

von

Rudolf v. Wagner,

Doctor der Staatswissenschaften und der Philosophie, königl. bayer. Hofrath, ordentl. öffentl. Professor der chem. Technologie an der staatswirthschaftlichen Facultät der königl. Julius-Maximilians-Universität in Würzburg.

XXIII. oder Neue Folge VIII. Jahrgang.

Mit 45 Holzschnitten.

Leipzig

Verlag von Otto Wigand.

1878.



Inhalt.

I. Gruppe.

Chemische Metallurgie.

(Seite 1—227.)

II. Gruppe.

Chemische Fabrikindustrie.

(Seite 228—369.)

III. Gruppe.

Chemische Präparate.

α) *Anorganische Präparate.*

(Seite 370—443.)

β) Organische Präparate.

(Seite 444—461.)

IV. Gruppe.

Glasfabrikation und Keramik, Kalkbrennerei, Cement- und Gypsbereitung.

A. *Glasfabrikation.*

(Seite 462—506.)

B. *Keramik.*

(Seite 507—597.)

VI. Gruppe.

Technologie der Gespinnstfasern.

(Seite 860—982.)

VII. Gruppe.

Gerberei, Leimfabrikation, Firniss und Kitt, Kautschuk und Holzconservirung.

(Seite 983—1020.)

VIII. Gruppe.
Leucht- und Heizstoffe.

α) *Beleuchtung.*

(Seite 1021—1095.)

I. Gruppe.

Chemische Metallurgie.

Aluminium.

Die Reinheit des käuflichen Aluminiums[1]) lässt immer noch viel zu wünschen übrig, so fand W. Hampe[2]) (gelegentlich seiner Untersuchung über das Bor) in der *reinsten* Sorte, die er erhalten konnte, in 100 Theilen

Silicium . . .	1,0
Blei	0,2
Kupfer	0,1
Eisen	1,3

Eine *zweite* Probe Aluminium enthielt:

Silicium . . .	0,4
Blei	0,2
Kupfer	0,4
Eisen	1,4

Nach einer Mittheilung aus Salindres bei Alais[3]), wird daselbst gegenwärtig Aluminium aus Bauxit dargestellt, indem man zunächst Natriumaluminat darstellt, aus dessen Lösung durch Kohlensäuregas Thonerde fällt, diese dann mit Kohle und Kochsalz zu Kugeln formt und letztere in verticalen Retorten unter Zuleitung von Chlorgas bis zum Weissglühen erhitzt. Das sublimirte Chloraluminium-Chlornatrium wird in einem Flammenofen mit Natrium und Kryolith erhitzt und das sich ausscheidende Aluminium in Zaine gegossen in den Handel gebracht.

A. Bertrand[4]) bringt einige (nicht viel bedeutende) Mittheilungen über das Fällen von Aluminium auf *elektrolytischem Wege*.

---

1) Jahresbericht 1858 p. 4; 1859 p. 3; 1869 p. 7.
2) W. Hampe, Annal. der Chemie CLXXXIII p. 78 und 79.
3) Dingl. Journ. CCXXIII p. 323; Berg- und hüttenm. Zeit. 1877 Nr. 24 p. 207.
4) A. Bertrand, Compt. rend. LXXXIII p. 854; Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVII Nr. 8 p. 382.

Seine werthvollen Mittheilungen über die technisch-wichtigen Eigenschaften des Aluminiums[1]) hat Clemens Winkler[2]) (in Freiberg) fortgesetzt. Obwohl die vortrefflichen Eigenschaften des Aluminium allgemein bekannt, will es diesem Metall doch nicht gelingen, sich in dem Maasse einzuführen, wie es zu wünschen wäre. Noch immer sind Produktion und Absatz desselben auffällig gering; von den Fabriken, welche in Folge der epochemachenden Arbeiten Deville's in kurzer Zeit entstanden, dürften sich nur noch einige wenige in regelmässigem Betriebe befinden und auch diese haben verhältnissmässig geringe Aussicht auf lebendigere Entwickelung ihres Geschäftszweiges. Es lässt sich nicht verhehlen, dass die Hoffnungen, welche man dereinst in das Aufblühen der Aluminium-Industrie setzte, verfrühte gewesen sind. Das Metall ist trotz der Ausgiebigkeit, die durch sein geringes Volumengewicht bedingt wird, zu theuer und wird für eine verallgemeinerte Anwendung zu theuer bleiben, so lange man kein anderes Reduktionsverfahren für dasselbe auffindet. Der Umstand, dass nur die Haloidsalze des Aluminium direkt reducirbar sind und als Reduktionsmittel das noch immer hoch im Preise stehende Natrium erfordern, legt diesem Industriezweige eine Fessel an, die ihn voraussichtlich noch lange, wenn nicht für immer an der freien Entwickelung hindern wird. Dazu kommt noch, dass direkt verschmelzbare Aluminiumerze verhältnissmässig spärlich vorkommen und dass das einzige derselben, der grönländische Kryolith, zur Zeit, und, wie der Verf. treffend hervorhebt, vielleicht sehr zum Schaden der künftigen Aluminiumindustrie, zu ganz anderen Zwecken abgebaut wird; es gesellt sich ferner dazu der schwerwiegende Umstand, dass der Werth des Aluminium einzig durch dessen Metallzustand bedingt wird, während sein Oxydationsprodukt fast werthlos genannt werden muss.

Stellen sich somit der Einbürgerung des Aluminium mancherlei Hindernisse entgegen, deren Beseitigung theils unmöglich, theils aber auch nur eine Frage der Zeit sein dürfte, so hat dieselbe auch noch mit einem Vorurtheil zu kämpfen, welches traditionell geworden ist, ohne dass man es jemals unternommen hätte, dasselbe durch geeignete Versuche ernstlich zu begründen. Von jeher hat das Aluminium für ein leicht angreifbares, gegen äussere Einflüsse wenig widerstandsfähiges Metall gegolten und namentlich hat man es ihm stets zum Vorwurfe gemacht, dass es nicht allein von verdünnten Säuren, sondern auch von alkalischen Flüssigkeiten unter Wasserstoffentwickelung aufgelöst wird. Diese Angreifbarkeit wird ermüdend häufig hervorgehoben, während man andere und treffliche Eigenschaften des Aluminium viel zu wenig würdigt; man fährt fort, immer und immer wieder auf dieselbe hinzuweisen, als auf eine Thatsache, welche die Verwendungsfähigkeit des Aluminium in

---

1) Jahresbericht 1875 p. 1.

2) Clemens Winkler, Deutsche Industriezeit. 1877 p. 64 (im kurzen Auszuge Berg- und hüttenm. Zeit. 1877 Nr. 30 p. 254).

den meisten Fällen als zweifelhaft erscheinen lasse, und bedenkt nicht, dass Zink genau dasselbe Verhalten zeigt und doch zweifellos eines unserer technisch wichtigsten Metalle ist. Ja, die Angreifbarkeit des Zinks durch alkalische Flüssigkeiten ist insofern eine grössere als diejenige des Aluminium, als sich dessen Oxydationsprodukt auch in Ammoniak löst, also gerade in demjenigen Alkali, welches ein ganz alltägliches Abfallprodukt des menschlichen Haushalts bildet. So wie das Zink, vermöchte auch das Aluminium die vielfältigste Anwendung zu finden und es würde diese nicht ausbleiben, wenn es dereinst gelänge, es zu entsprechend billigem Preis in den Handel zu liefern. Aber das Preisverhältniss zwischen Zink, Aluminium und Silber stellt sich zur Zeit ungefähr wie 1 : 200 : 400 oder wenn man die durch das Volumengewicht bedingte Ausgiebigkeit der Metalle in Rücksicht zieht, wie 1 : 67 : 530. Dieser noch immer viel zu hohe Preis schreckt ab und die vielbesprochene Angreifbarkeit des Aluminium bietet einen willkommenen Entschuldigungsgrund für die Indifferenz, welche man der Einführung des im Uebrigen mit so vortrefflichen Eigenschaften ausgestatteten Metalls entgegenbringt.

Um über diese Angreifbarkeit eine Vorstellung zu erlangen und den Grad der Abnutzung des Aluminium beim Gebrauch, im Vergleich mit derjenigen anderer bewährter Metalle oder Legirungen, festzustellen, liess Verf. sich in Paris eine Anzahl Speiselöffel aus reinem Aluminium anfertigen, welche ihm durch Vermittelung der deutschen Gold- und Silber-Scheide-Anstalt in Frankfurt a. M. zugestellt wurden. Dieselben zeigten angenehm weisse Farbe, starken Glanz, gute Politur und besassen hellen Klang, waren aber, namentlich in den Stielen, sehr stark gearbeitet, so dass das geringe Eigengewicht des Aluminium beim Vergleiche derselben mit anderen Metalllöffeln nicht völlig zur Geltung kam. Immerhin nahm man dasselbe sofort wahr und wenn man die Löffel in der Hand wog, war man geneigt sie für hohl zu halten.

Der eine dieser Löffel diente als Versuchsobjekt und wurde gleichzeitig mit einem neuen Speiselöffel aus Silber (0,750) und einem solchen aus Neusilber erster Qualität in täglichen Gebrauch genommen. Sämmtliche drei Löffel wurden am 1. Febr. 1876 genau gewogen und kamen von diesem Tage an ein ganzes Jahr hindurch regelmässig und in völlig gleicher Weise in Benutzung. Sie wurden geflissentlich mit den verschiedensten Speisen in Berührung gebracht, kamen täglich in heisse Suppen und Saucen oder in saure Salate und Compots und das Dienstpersonal war auf das Strengste angewiesen, sie in gleichmässiger Weise zu reinigen. Die Reinigung bestand darin, dass die Löffel nach jedem Gebrauch mit einem eingeseiften wollenen Lappen abgerieben, darauf in heissem Wasser gewaschen und zuletzt in kaltem Wasser gespült wurden. Zuweilen wusch man sie auch mit dünner Sodalösung, so dass sie also täglich mit heissen und kalten, sauren und alkalischen Flüssigkeiten in Berührung kamen.

Im Laufe der Zeit veränderte sich das Ansehen der Löffel. Das

Aluminium verlor seinen Glanz und nahm todte, blaugraue Färbung an; das Neusilber ward ebenfalls glanzlos, während seine Farbe in ein unangenehmes Graugelb überging, und am besten hielt sich das Silber, indem es nur an Politur, an Weisse aber verhältnissmässig wenig einbüsste. Was die mechanische Abnutzung anlangt, so liessen sich auffallende Unterschiede nicht bemerken, nur zeigte sich nach Ablauf eines Jahres der scharfe Rand des Aluminiumlöffels an der Spitze, und zwar seitlich, da, wo die häufigste Berührung mit dem Speisegeschirr stattgefunden hatte, ein wenig abgeschliffen, was an dem silbernen und dem neusilbernen Löffel nicht so deutlich hervortrat.

Um die beim Gebrauche eingetretene Abnutzung der Löffel quantitativ festzustellen, wurden diese zeitweilig gewogen und es ergab sich hierbei Folgendes:

Speiselöffel aus	Datum		Gewicht Grm.	Abnutzung in Tagen	Abnutzung Proc.	Abnutzung in 1 Jahr Proc.	Mittle jährliche Abnutzung Proc.
Aluminium	1876	1. Febr.	25,493	201	0,200	0,368	0,630
„	„	20. Aug.	25,442				
„	„	12. Octbr.	25,428	53	0,055	0,378	
„	1877	26. Jan.	25,348	106	0,334	1,150*	
Neusilber	1876	1. Febr.	53,616	201	0,370	0,643	1,006
„	„	20. Aug.	53,417				
„	„	12. Octbr.	53,335	53	0,153	1,054	
„	1877	26. Jan.	53,130	106	0,384	1,322	
Silber	1876	1. Febr.	44,148	201	0,203	0,368	0,403
„	„	20. Aug.	44,058				
„	„	12. Octbr.	44,033	53	0,057	0,390	
„	1877	26. Jan.	43,974	106	0,133	0,457	

Es geht aus dieser Zusammenstellung hervor, dass das Aluminium mit Unrecht als leicht angreifbar verschrieen ist. Denn es hält hinsichtlich des Grades seiner Abnutzung die Mitte zwischen Silber und Neusilber, wobei es noch wahrscheinlich ist, dass, worauf die mit einem Stern bezeichnete Zahl deutet, der Aluminiumlöffel einmal eine, wenn auch nie zugestandene, ungebührliche Behandlung beim Reinigen erlitten hat. Der Abnutzungsgrad von Silber, Aluminium und Neusilber steht diesen Versuchen zufolge im Verhältniss von 1,00 : 1,56 : 2,49 und, wenn eine so lange andauernde Handhabung überhaupt möglich wäre, so würde der Löffel aus Silber in 248, derjenige aus Aluminium in 158, der Neusilberlöffel in 99 Jahren aufgebraucht sein. Es soll das Ergebniss dieser Versuche, wie der Verf. hervorhebt, keineswegs dazu dienen, der Verwendung des Aluminium zur Anfertigung von Löffeln und Luxus-Speisegeräthschaften das Wort zu reden, denn schon weil es seinen Glanz und sein anfänglich hübsches Ansehen allmälig einbüsst, würde dieses Metall nicht fähig sein, mit dem Silber in Concurrenz zu treten. Es wurde vielmehr die Löffelform nur deshalb gewählt, weil sie am besten Gelegenheit gab, den Grad der täglichen chemischen und mechanischen Abnutzung des Aluminium im Vergleiche mit derjenigen anderer erprobter Metalle bez. Legirungen festzustellen. Gleichzeitig sind

noch andere Versuche im Gange gewesen, welche den Zweck hatten, die Widerstandsfähigkeit des Aluminium gegen atmosphärische Einflüsse festzustellen, die indessen wiederholt werden müssen, weil ein Sturm die Versuchsobjekte beschädigt und die Resultate unzuverlässig gemacht hat.

Verf. nimmt die Gelegenheit wahr, über ein jüngst von Karmarsch[1]) ausgesprochenes abfälliges Urtheil über den Vorschlag, das Aluminium zur Vermünzung zu verwenden, ein Urtheil, welches sich wiederum auf die oft behauptete, aber bisjetzt nie praktisch erwiesene Angriffsfähigkeit des Aluminium stützt, sich zu äussern. Es sei ein Irrthum, sagt der Verf., wenn man die Verwendung des Aluminium als Münzmetall aus solchen Gründen für unstatthaft und unmöglich hält. Verf. empfing durch die Vermittelung der Herren Garraux & Clottii in Neuchâtel im Jahr 1873 kleine französische Wallfahrtsmedaillen, die aus Aluminium hergestellt sind und ein sehr angenehmes Aussehen besitzen; obwohl dieselben stetig im Laboratorium aufbewahrt wurden, haben dieselben auch nicht im Mindesten an Glanz verloren, Nickel- und Silbermünzen dagegen sind grau und unscheinbar geworden. Aluminiummünzen, die Verf. 1873 in einer bayerischen Spielmarken-Fabrik fertigen liess, zeigten von Anfang an mangelhafteres Gepräge und nicht so schönen Glanz wie das französische Fabrikat, aber obwohl sie über drei Jahre lang mit anderem Gelde im Portemonaie geführt worden sind, haben sie sich sehr wenig verändert. Wenn man es einmal versuchen wollte, Aluminium kunstgerecht zu prägen und in Cours zu setzen, dürfte es sehr wahrscheinlich sein, dass diese Münzen, was Dauerhaftigkeit und Erhaltung des äussern Ansehens anlangt, den aus Silber- und Nickel-Legirungen hergestellten Münzen mindestens nicht nachstünden. Dessenungeachtet nimmt der Verf. keinen Anstand, einzugestehen, dass er das Aluminium, namentlich seiner abnormen, an Pappe erinnernden Leichtigkeit und seines zweifelhaften Metallwerthes halber, für nicht geeignet zur Ausprägung von Verkehrsmünzen hält, und auch nie ernstlich dafür gehalten habe. Als er im Jahr 1873, wo der deutsche Reichstag über die Herstellung einer neuen Reichsmünze zur Berathung sass, auf die hervorragenden Eigenschaften des Aluminium hinwies und den Wunsch aussprach, dass man sich bei Auswahl eines geeigneten Scheidemünzenmetalls desselben erinnern möge, wollte Verf. namentlich die sich darbietende günstige Gelegenheit ergreifen, das Augenmerk der deutschen Reichsregierung auf das stiefmütterlich behandelte, halb in Vergessenheit gerathene Aluminium zu lenken, und hoffte, dass die bevorstehende Münzreform direkt oder indirekt Veranlassung zu einem neuen Aufschwung der kranken Aluminiumindustrie geben könnte. War es doch Thatsache, dass fast 25 Jahre vergehen mussten, bevor Fr. Wöhler's Entdeckung des regulinischen Aluminium durch H. Deville's hervorragende Arbeiten praktische

1) Vergl Dingl. Journ. (1877) CCXXIII p. 16.

Verwirklichung fand, und die Aluminiumfabrikation würde vielleicht heute noch nicht vorhanden sein, wenn sich an ihre Ausbildung nicht staatliche Interessen geknüpft hätten, wenn nicht Napoleon III. in der Erwartung, seine Armee mit leichten, aber hieb- und kugelfesten Kürassen panzern zu können, die für die beantragten Versuche erforderlichen Geldmittel bewilligt hätte. Warum hätte es nicht möglich sein sollen, dass nach weiteren zwanzig Jahren die deutsche Münzfrage das Interesse am Aluminium bei der mächtigen vaterländischen Regierung weckte und man mit neuen Mitteln einen neuen, weiten Schritt vorwärts that? Diese Hoffnung hat sich nicht verwirklicht; trotzdem aber soll man nicht verzweifeln, dass es fortgesetzten energischen Bemühungen dereinst gelingen werde, das Aluminium nach zweckmässigerer, billigerer Methode darzustellen und dadurch dem Kreise der eigentlichen Industrie-Metalle ein neues und sicherlich schätzbares Glied zuzuführen. —

Calcium, Strontium und Barium.

E. Frey[1]) (früher Chemiker in der chemischen Fabrik von Theodor Schuchardt in Görlitz) theilt die Erfahrungen mit, die er bei der Darstellung von Erdmetallen gemacht hat. Zum Gelingen fand er vor Allem eine genaue Beobachtung aller von Bunsen angegebenen Einzelnheiten im Verfahren erforderlich. Es wurde ihm dadurch möglich, bei hunderten von Versuchen gute Resultate sicher zu erhalten. Nur in der angegebenen Stromstärke von 90° wich er ab, indem er fand, dass eine von 60° die reichste Ausbeute gibt. Er bekam blanke Kugeln der genannten Metalle von 2,5 bis 4 Grm. an Gewicht. In Benzol, über Natrium rectificirt, standen sie auf den Ausstellungen zu London und Philadelphia zur Ansicht.

In Betreff des Calciums bemerkt der Verf., dass es nicht messinggelb sei, sondern dass es ganz wie Aluminium aussehe. Nach ihm ist es spröde und lässt sich nicht zu Blech oder Draht ausdehnen[2]).

Das Strontium dagegen sei ein hell messinggelbes, sehr geschmeidiges Metall und lässt sich leicht auswalzen und zu Draht ziehen, oxydirt sich aber rascher als das Calcium.

Barium auf diesem Wege in compactem Zustande darzustellen, ist trotz vieler Versuche, wie vielen anderen, auch dem Verf. nicht ge-

1) E. Frey, Annal. der Chemie CLXXXIII p. 367; Dingl. Journ. CCXXIII p. 651; Chem. Centralbl. 1876 p. 50.

2) Die Angabe des Verf.'s, dass die Farbe des Calciums der des Aluminiums gleiche, ist ganz auffallend! Nach Matthiessen (Jahresbericht 1859 p. 3) ist das Calcium hellgelb wie Glockenmetall oder wie mit Silber legirtes Gold, nach H. Caron (Jahresbericht 1860 p. 1) messinggelb. Liès-Bodart (Jahresbericht 1859 p. 3) stellte das Calcium durch Zersetzen von Jodcalcium durch Natrium dar. S. Kern (Jahresbericht 1875 p. 1) empfiehlt gleichfalls den letzteren Weg zur Darstellung des Calciums. D. Redakt.

lungen, was in dem hohen Schmelzpunkte seinen Grund hat[1]), der höher zu sein scheint, als der des Roheisens. Dagegen gelang es ihm, dieses Metall aus dem Amalgam, wenn auch nicht im geschmolzenen, doch im zusammengesinterten Zustande zu erhalten, und zwar in Massen von mehr als 100 Grm. an Gewicht. Es geschah dies durch Abdestilliren des Quecksilbers in einem Gefässe aus Schmiedeeisen, versehen mit einem aufgeschliffenen Deckel, in den zwei eiserne Röhren eingeschraubt waren. Während das mit Thon beschlagene Gefäss der heftigsten Glühhitze ausgesetzt war, wurde durch die eine derselben fortwährend trockenes Wasserstoffgas geleitet.

Kleine Kugeln von Lithium konnten in einem Schiffchen von Eisen zu Stücken von fast 2 Grm. zusammengeschmolzen werden[2]).

Das auf elektrolytischem Wege dargestellte Cerium hatte alle die Eigenschaften, die von Wöhler, der es schon 1867 aus dem Chlorür mit Natrium reducirt hatte, von diesem Metall angegeben worden sind. Besonders ausgezeichnet ist es durch die von Letzterem beschriebene glänzende Feuererscheinung, mit welcher es explosionsartig verbrennt.

Gallium[3]).

Ueber das von Lecoq de Boisbaudran entdeckte Gallium sind im Laufe der Jahre 1876 und 1877 zahlreiche Mittheilungen[4]) veröffentlicht worden, über die wir im Nachstehenden resumiren.

Das Gallium wurde den 27. August 1875 entdeckt und zwar in der Zinkblende von Pierrefitte. Es wurde „Gallium" genannt „*en l'honneur de la France* (Gallia)".

Es ist ein grauweisses Metall von lebhaftem Glanz, aber an der Luft seinen Glanz in Folge oberflächlicher Oxydation verlierend. Es schmiltzt schon bei Handwärme, mithin etwa bei + 29,5°. Bei späteren Versuchen wurde der Schmelzpunkt als bei + 30,15° liegend, bestimmt. Kleine Mengen von geschmolzenem Gallium blieben wochenlang flüssig. Das Gallium krystallisirt in Octaëdern. Geschmolzenes Gallium adhärirt dem Glas und bildet einen schönen Spiegel. In der Rothglühhitze

1) Vergl. die Arbeit von S. Kern über die Herstellbarkeit des Bariums aus Jodbarium und Natrium, Jahresbericht 1875 p. 3.

2) Vergl. H. Schnitzler's Notizen über das metallische Lithium, Jahresbericht 1874 p. 3.

3) Jahresbericht 1876 p. 1.

4) Lecoq de Boisbaudran, Annal. de chim. et de phys. (5) X Janvier p. 100—140; Compt. rend. LXXXIII p. 636; Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVI Nr. 4 et 5 p. 458; Chemic. News XXXIV Nr. 880 p. 114; 882 p. 173; 886 p. 217; XXXV Nr. 903 p. 115; 907 p. 148; 908 p. 157; 909 p. 167; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1876 p. 1608, 1807; 1877 p. 92; Archiv d. Pharm. VII Nr. 5 p. 453, 454; Chem. Centralbl. 1876 p. 705, 721; 1877 p. 51.

verflüchtigt sich das Gallium nicht. Schmilzt man Gallium auf einem bis zum Rothglühen erhitzten Platinbleche, so zieht sich das Gallium in das Platin und bildet damit wie es scheint eine Legirung. Das Gallium hat in fester Gestalt ein spec. Gewicht von 5,93, im geschmolzenen Zustande von 6,06. Es löst sich in Salzsäure unter lebhafter Wasserstoffentwickelung; Salpetersäure greift es in der Kälte nicht an, in der Wärme dagegen löst sich das Gallium nach und nach unter Entwickelung nitröser Dämpfe. Aetzkali löst das Gallium gleichfalls unter Wasserstoffentwickelung. Eine charakteristische Reaktion auf Gallium besteht in der Bildung zweier schöner violetter Linien im Spectrum beim Ueberspringen des elektrischen Funkens zur Oberfläche einer Lösung eines Galliumsalzes.

Aus Galliumlösungen fällt Zink Galliumoxyd, Cadmium bewirkt keine Fällung. Ammoniak fällt die Galliumsalze, aber ein guter Theil davon bleibt in Lösung. Ammoncarbonat scheint sich wie Ammoniak zu verhalten. Aetzalkalien fällen die Galliumsalze, der Niederschlag löst sich im Ueberschuss des Fällungsmittels mit Leichtigkeit auf. Schwefelwasserstoff fällt die Galliumsalze nicht; bei Gegenwart von Zinksalzen wird dagegen mit dem Schwefelzink ein Theil des Galliums mit niedergerissen. Aus einem Gemenge von viel Zinksalzen, namhaften Mengen von Chlorindium und Chlorgallium, gibt eine fractionirte Schwefelwasserstofffällung successive folgende Resultate:

α) in dem Niederschlag viel Indium, leidlich Zink, Spuren von Gallium;

β) mässig Indium, viel Zink, namhafte Mengen von Gallium;

γ) Spuren von Indium, viel Zink, erhebliches Quantum von Gallium.

Ammonsulfhydrat fällt eine reine Lösung von Galliumsalzen nicht, dagegen bei Vorhandensein von Zinksalzen. Ferrocyankalium fällt Chlorgallium aus saurer Lösung.

Galliumchlorür ist in Wasser leicht löslich und an der Luft zerfliesslich, das Sulfat ist ebenfalls leicht löslich, aber nicht zerfliesslich, es bildet einen Galliumalaun.

Zur Darstellung von reinem Gallium[1]) ist folgender Weg empfehlenswerth. Man löst das Erz je nach seiner Natur in Königswasser, Salzsäure oder Schwefelsäure und fällt mit Zink; die salzsaure Lösung des Niederschlags wird mit Schwefelwasserstoff behandelt und das Filtrat fractionirt mit kohlensaurem Natron neutralisirt. Der entstehende Niederschlag wird mit Schwefelsäure behandelt, die Lösung zur Trockne

1) Im vorigen Jahre hatte Mendelejeff darauf hingewiesen, dass das von ihm angegebene (hypothetische) Ekaaluminium wahrscheinlich identisch mit dem Gallium sei. M. M. P. Muir (Phil. Magaz. (5) III p. 281) hat darauf hin die Eigenschaften des Galliums, des Aluminiums und des Ekaaluminiums tabellarisch zusammengestellt. Lecoq de Boisbaudran bespricht (Annal. de chim. et de phys. 1877 X p. 138) gleichfalls die Ansichten von Mendelejeff, sich denselben nur bedingt anschliessend.

verdampft und der Rückstand mit Wasser übergossen. Der Auszug wird bis zum Sieden erhitzt, wobei sich ein basisches Galliumsalz ausscheidet. Letzteres wird in Aetzkalilösung gelöst und durch einen Kohlensäurestrom Galliumoxyd gefällt, welches man endlich in Aetzkali löst. Aus dieser Lösung wird durch Elektrolyse das Gallium metallisch gefällt [1]).

Die galliumreichsten Blenden sind die schwarze Blende von Bensberg, die gelbe asturische Blende und die braune Blende von Pierrefitte [2]). —

Neptunium.

Mit dem Namen Neptunium bezeichnet R. Hermann [3]) ein neues Metall, welches in einem Gemisch der beiden Mineralien Columbit und Ferroilmenit aufgefunden wurde. Sein Atomgewicht sei 118; die Verbindungen desselben verhielten sich ähnlich wie die der übrigen Metalle der Tantalgruppe (Charakteristische Merkmale des „neuen" Metalles und seiner Verbindungen sind nicht angegeben worden. D. Redakt.).

Lavoesium.

Prat [4]) entdeckte in den Pyriten (von welchen Fundorten? d. Redakt.) und in vielen anderen Mineralien (in welchen? ist vorläufig nicht angegeben. d. Redakt.) ein neues, silberweisses, hämmer- und schmelzbares Metall, welches er Lavoisier zu Ehren Lavoesium nannte. Es bildet farblose und krystallisirbare Salze, deren Lösung mit Kali einen im Ueberschuss der Fällungsmittel unlöslichen weissen Niederschlag bildet, mit Ammoniak entsteht ein im Ueberschuss löslicher Niederschlag. Ferrocyankalium erzeugt einen rosenrothen Niederschlag, Tannin fällt die Lavoesiumlösungen gelbgrün. Die im Spectrum entstehenden Linien fallen mit denen des Kupfers zusammen; es unterscheide sich jedoch von diesem Metalle hinlänglich durch sein Verhalten gegen die oben genannten Reagentien.

---

1) Lecoq de Boisbaudran hat in jüngster Zeit im Verein mit Jungfleisch (Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVII Nr. 3 p. 144 und American Chemist VII Nr. 8 p. 309) ein industrielles Verfahren der Galliumdarstellung beschrieben, welches darauf zurückkommt, dass man die Rückstände vom Rösten der Blende mit einer nicht genügenden Menge Schwefelsäure behandelt, so dass sich einestheils Zinksulfat, anderntheils ein galliumreicher Rückstand bildet.

2) Delachanal und Mermet fanden in dem Destillationsrückstande von Zink unbekannten Ursprungs ziemliche Mengen von Gallium (vergl. Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 Nr. 1 p. 91).

3) R. Hermann, Journ. f. prakt. Chemie 1877 XV p. 105; Chemic. News 1877 XXXV Nr. 911 p. 197; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 198.

4) Prat, Chemic. News 1877 XXXV Nr. 906 p. 137.

Davyum.

Sergius Kern[1]) (in St. Petersburg) behauptet in der Platingruppe ein neues Metall aufgefunden zu haben, welches er zu Ehren von Sir Humphry Davy Davyum nannte. Nähere Mittheilungen darüber sind abzuwarten[2]).

Mangan.

Ferromangan[3]). Seit dem Jahre 1868 ist auf dem französischen Eisenwerke Terrenoire die Darstellung von Ferromangan zum Ersatz des Spiegeleisens in der Bessemerstahlfabrikation begonnen worden. Sie hat nach einander in allen möglichen Apparaten und nach allen möglichen Methoden, Tessié, Prieger u. A., stattgefunden und wird gegenwärtig in vier Siemens-Oefen der feuerfestesten Bauart current ausgeführt. Nach den Mittheilungen, welche E. F. Dürre[4]) (in Aachen) darüber im Technischen Verein für Eisenhüttenwesen gab, benutzt man dabei mit Kalk aus Manganlaugen von der Chlorfabrikation niedergeschlagene kalkhaltige Oxyde, mengt sie mit der nöthigen Menge von reinsten Eisenerzen, gewöhnlich gepulvertem Magneteisenerz von Mokta (Algier), und bindet die Mischung nach Zusatz von 15 Proc. reinem Steinkohlenstaub (den eine Grube mit nur 1 Proc. Asche liefert) und etwas Flussspath mittelst trocknen Steinkohlenpechs, formt Briquetts daraus und glüht sie in einem Rostheerdofen *(Four-dormant)* vor, um sie noch glühend in den Siemens-Ofen zu setzen. Das Ziel der Operation ist die Reduktion der Metalloxyde und die Schmelzung derselben; beides erfordert eine sehr hohe Temperatur, da sich Manganoxyde überhaupt nur bei solcher reduciren, und da in der Masse der Materialbriquetts der zur Reduktion beigemengte pulverförmige Kohlenstoff ein sehr bedeutendes Hinderniss der gleichmässigen Wärmeleitung bilden muss. Zudem ist die Schlacke eine äusserst strengflüssige, da sie nur aus Metalloxyden und Kalk gebildet werden kann; denn die Gegenwart der Kieselsäure ist bei dem ganzen Process vollständig zu vermeiden. Es müssen die ursprünglich angewendeten Manganoxyde frei von Sand und Thon sein, die Eisenerze ebenfalls und das feuerfeste Material des Ofenheerdes muss aus Graphitagglomeraten bestehen, deren Herstellung erst in letzter Zeit vollkommen gelungen ist. Nimmt der Arbeiter wahr, dass die

---

1) Sergius Kern, Chemic. News XXXVI Nr. 919 p. 4; Monit. scientif. 1877 Août p. 858; Dingl. Journ. CCXXV p. 210; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 308.

2) Vergl. A. H. Allen (Chemic. News XXXVI Nr. 921 p. 33), der bereits begründete Zweifel an der Existenz des „Davyum" ausspricht.

3) Vergl. Jahresbericht 1873 p. 6; 1875 p. 8, 44, 134, 138.

4) E. F. Dürre, Deutsche Industriezeit. 1876 p. 458.

Massen beginnen flüssig zu werden, so setzt er eine bestimmte Menge manganreichen Spiegeleisens zu und bringt die Charge zum vollständigen Fluss. — Nimmt man an, dass, wie es zu Sava in Krain und auf den Werken der Staatsbahn im Banate schon geläufig ist, weisse Roheisensorten mit 20 bis 40 Proc. Mangan fabricirt werden können, so erscheint die Darstellung eines Ferromangans mit 65 Proc. Mangan nach der Methode von Terrenoire nicht mehr so auffallend, und hat man bereits 1200 bis 1500 Kilo 65procentiges Produkt in 24 Stunden dargestellt [1]).

G. Rosenthal [2]) (in Ruhrort) bringt über die Siliciumverbindungen des Ferromangans folgende Notizen. Auf einem englischen Werke wurden kürzlich nach einem neuen Verfahren Legirungen von Eisen und Mangan dargestellt, deren Zusammensetzung folgende ist:

	I	II	III	IV
Eisen . .	58,54	60,10	64,57	64,63
Mangan .	30,14	28,89		
Silicium .	9,755	8,812	6,723	4,576
Kohlenstoff	1,739	2,181	3,006	3,655
Schwefel .	—	0,009		
Phosphor .	0,051	0,048		

Legirung I wurde im Kupolofen eingeschmolzen und eine Probe genommen; dieselbe ergab:

Eisen	78,67
Mangan . . .	15,32
Kohlenstoff . .	4,950
Silicium . . .	0,881

Beinahe alles Silicium und die Hälfte des Mangans war, wie aus Vorstehendem folgt, entfernt und Kohlenstoff aufgenommen worden. Auch äusserlich war die Veränderung wahrnehmbar. Während die ursprüngliche Substanz weich und bröckelig war und in Farbe und Textur manganreicherem Ferromangan nahe kam, zeigte die veränderte Substanz die Eigenschaften gewöhnlichen Spiegeleisens.

Gintl [3]) (in Prag) hat eine Probe Manganbronze [4]) untersucht. Dieselbe war nahezu messinggelb, zähe, hämmerbar und bestand aus:

---

1) Ueber Ferromangan vergl. ferner die Mittheilungen von Gautier, Dingl. Journ. CCXXII p. 48—56; Berg- und hüttenm. Zeit. 1876 Nr. 52 p. 452; Chem. Centralbl. 1877 p. 204.

2) G. Rosenthal, Dingl. Journ. CCXXIV p. 654.

3) Gintl, Techn. Blätter 1877 p. 44; Dingl. Journ. CCXXIV p. 653; Berg- und hüttenm. Zeit. 1877 Nr. 22 p. 187; Industrie-Blätter 1877 Nr. 21 p. 190; Chem. Centralbl. 1877 p. 383; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 178.

4) Vergl. Jahresbericht 1876 p. 12, 211.

	76,71	Thln.	Kupfer
	16,147	„	Mangan
	5,490	„	Zink
	0,320	„	Eisen
und	0,762	„	Zinn und Silicium
	99,429		

Da Eisen, sowie Zinn und Silicium nur als accessorische Gemengtheile angesehen werden dürfen, so würde sich die Zusammensetzung dieser Legirung durch das Verhältniss 75 bis 76 Kupfer, 16 bis 17 Mangan und 5 bis 6 Zink oder 15 Kupfer: 4 Mangan: 1 Zink ausdrücken lassen.

H. Wedding[1]) bespricht in einem interessanten Artikel die Herstellung von hochmanganhaltigem Spiegeleisen. (Angesichts der engherzigen Grundsätze, die sich unter der neuen Redaktion der Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses bezüglich der Wiedergabe der in der genannten Zeitschrift veröffentlichten Originalabhandlungen geltend machen, müssen wir es uns versagen, auf den Inhalt obiger Arbeit einzugehen. D. Redakt.)

Preisfrage.

Der Verein zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen hat für die Jahre 1877 und 1878 folgende Preisaufgabe gestellt.

2000 Mark für die beste Reihe von Eisenmanganlegirungen. Es sind wenigstens 20 Eisenstäbe zu liefern und zwar

α) 10 aus einer Legirung von Mangan und Eisen, deren Kohlenstoffgehalt nicht 0,6 Proc. erreicht, während alle übrigen Bestandtheile nicht über 0,4 Proc. ausmachen dürfen.

β) 10 aus einer kohlenstoffhaltigen Legirung von Mangan und Eisen, in welcher alle übrigen Bestandtheile nicht 0,6 Proc. übersteigen dürfen.

Die Zusammensetzung der einzelnen Proben bleibt dem Anfertiger überlassen; jedoch muss in den Stäben zu α. der Mangangehalt in je zwei Proben mindestens um 0,5 Proc. differiren, so dass also die Reihe im Minimo enthält 0,50—1,0—1,5—2—2,5—3—3,5—4—4,5—5 Proc. Mangan. In der Reihe β. ist ein möglichst gleichbleibender Mangangehalt bei wechselndem Kohlenstoffgehalt erwünscht. Letzterer muss in je zwei Proben um mindestens 0,15 Proc. differiren. Die Masse der Stäbe, welche eine Länge von 50 Centim. und eine Stärke von 40 Millim. haben müssen, soll durchaus homogen sein. Sind die angegebenen Dimensionen nicht durch Guss ursprünglich erhalten, so muss die Art der Bearbeitung, durch welche dieselben herbeigeführt sind, bei allen die gleiche sein. Der Director der Gewerbeakademie zu Berlin hat das mechanische Laboratorium dieser Anstalt für diese Versuche zur Disposition gestellt. Die Aufgabe wird gestellt, um Proben zu erhalten, die auf ihre physikalischen Eigenschaften, namentlich auf Festigkeit geprüft werden können, um dadurch den Einfluss des Mangan auf das Eisen festzustellen.

1) H. Wedding, Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses 1877 Januar p. 50—54.

Eisen.

A. Roheisenerzeugung.

I. *Eisenerze, Probiren und Reinigen derselben, Roheisen- und Schlackenanalysen.*

F. Egleston[1]) fand in einer Anzahl Eisenerze von *Lake superior* Borsäure. Wenn auch das meiste davon in die Schlacke übergeht, so könne doch auch Bor in das Eisen übergehen und dessen Eigenschaften verändern. Man habe daher bei Eisenuntersuchungen auch auf einen etwaigen Borgehalt zu achten.

A. S. Mc Creath[2]) bestimmt den Kohlenstoff, indem er das Eisen in einer Lösung des Doppelsalzes von Kupferchlorid und Chlorammon (Richters schlug früher Kupferchlorid und Chlornatrium, Rogers[3]) Kupfervitriol mit Chlornatrium vor) löst und den kohligen Rückstand in einem vereinfachten Ullgren'schen Apparate[4]) mittelst Chromsäure zu Kohlensäure verbrennt. L. M. Ryder[5]) will den Kohlenstoff durch Magnetismus bestimmen; er bringt die zu untersuchende Eisenprobe eine Minute lang vor die Pole eines Elektrometers; der der Probe ertheilte Magnetismus wird mit einem auf gleiche Weise magnetisirten Eisenstücke, dessen Kohlenstoffgehalt bestimmt ist, verglichen.

S. Kern[6]) hält die auf Anwendung von Kupferchlorid beruhende Kohlenstoffbestimmung bei der Analyse von Eisen und Stahl für die empfehlenswertheste.

Boussingault[7]) bestimmt den Schwefel im Eisen etc., indem er denselben in Schwefelwasserstoff umwandelt und letzteren in eine Silbernitratlösung leitet. Das Schwefelsilber wird gewogen. J. Em. Hibsch[8]) fand bei Prüfung der von Koppmayer[9]) angegebenen Schwefelbestimmungsmethode (Einleiten des durch Salzsäure entwickelten Schwefelwasserstoffgas in titrirte Jodlösung und Titriren des nicht veränderten Jodes mittelst Natriumthiosulfat), dass dieselbe stets zu hohe Resultate lieferte; er empfiehlt für technische Zwecke die (auch von

---

1) T. Egleston, Engin. and Min. Journ. 1876 Vol. XXII p. 155; Dingl. Journ. CCXXV p. 513; Berg- und hüttenm. Zeit. 1876 Nr. 7 p. 55.

2) A. S. Mc Creath, Engin. and Min. Journ. 1877 March p. 169; Dingl. Journ. CCXXV p. 370.

3) Jahresbericht 1858 p. 11.

4) Jahresbericht 1862 p. 10.

5) L. M. Ryder, Engin. and Min. Journ. 1877 p. 28, 203; Dingl. Journ. CCXXV p. 513; Berg- und hüttenm. Zeit. 1877 Nr. 7 p. 58.

6) S. Kern, Chemic. News 1877 XXXV Nr. 900 p. 77.

7) Boussingault, Annal. de chim. et de phys. (5) V p. 174; Dingl. Journ. CCXXII p. 447; Berg- und hüttenm. Zeit. 1877 Nr. 1 p. 7.

8) J. Em. Hibsch, Dingl. Journ. CCXXV p. 61; Berg- und hüttenm. Zeit. 1877 Nr. 35 p. 302.

9) Jahresbericht 1874 p. 9.

Richters[1]) empfohlene) Methode von Gintl[2]) und für wissenschaftliche Untersuchungen die Bestimmung mit Brom[3]). Schliesslich empfiehlt Hibsch noch folgende Methode: Zersetzen des Eisen im Chlorstrome und Erhitzen bis zum Verflüchtigen des Eisenchlorids und Chlorschwefels; Einleiten beider Verbindungen in verdünnte Salzsäure, in welcher der Chlorschwefel zu Schwefelsäure oxydirt wird, die man mit Baryt fällt ($SCl_2 + 4\,H_2O + HCl + 2\,Cl_2 = H_2SO_4 + 7\,HCl$).

Boussingault[4]) bespricht die quantitative Bestimmung des Phosphors in Roheisen, Stahl und Stabeisen. *a*) Die Bestimmung des Phosphors mittelst Ceriumsalz beruht auf der Unlöslichkeit des phosphorsauren Ceroxyds in Salpetersäure. 5 Grm. des gekohlten Eisens werden in Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft geglüht, das erhaltene fein geriebene Oxyd mit 25 Grm. reinem kohlensaurem Natron 20 Minuten lang geschmolzen, die Schmelze in Wasser aufgelöst, filtrirt, das alkalische Filtrat mit Salpetersäure bis zur deutlich sauren Reaktion und dann mit einer ganz frisch bereiteten Lösung von salpetersaurem Ceroxydammoniak versetzt. Der Niederschlag des phosphorsauren Ceroxyds wird auf einem kleinen Filter gesammelt; man wäscht ihn gut aus und löst ihn in 7 — 8 Cubikcentim. einer gesättigten Oxalsäurelösung, indem man die durch das Filter gegangene Flüssigkeit wiederholt auf das letztere zurückbringt und den auf dem Filter entstandenen Niederschlag von oxalsaurem Ceroxyd mittels eines Federbartes entfernt. Diesen Niederschlag wäscht man mit 10 Cubikcentim. Wasser aus; das mit dem Waschwasser vereinigte Filtrat übersättigt man mit Ammoniak, setzt eine Chlormagnesiumlösung hinzu und lässt einige Stunden lang ruhig stehen. Das ausgeschiedene, etwas Kieselsäure und oxalsaure Magnesia enthaltende Ammoniak-Magnesiaphosphat wird auf einem Filter gesammelt, mit ammoniakalischem Wasser ausgewaschen, getrocknet und geglüht; das dadurch erhaltene Pyrophosphat löst man in verdünnter Chlorwasserstoffsäure, verdampft zur Trockne, um die Kieselsäure unlöslich zu machen, nimmt den Rückstand mit 10 Cubikcentim. Wasser auf, welche mit einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure versetzt sind, sammelt die Kieselsäure auf einem Filter, wäscht sie mit 3 bis 4 Cubikcentim. Wasser aus und versetzt die von der Kieselsäure durch Abfiltriren befreite Flüssigkeit mit überschüssigem Ammoniak. Man erhält auf diese Weise reines Ammoniak-Magnesiaphosphat, welches, auf einem Filter gesammelt und mit ammoniakhaltigem Wasser ausgesüsst, nach dem Trocknen und Glühen das Pyrophosphat gibt, aus dessen Phosphorsäuregehalt die Menge des im

1) Jahresbericht 1870 p. 13.
2) Jahresbericht 1869 p. 8.
3) Jahresbericht 1874 p. 9; 1876 p. 17 (vergl. auch A. Sauer und H. Uelsmann, Jahresbericht 1876 p. 17).
4) Boussingault, Annal. de chim. et de phys. (5) V p. 178; Dingl. Journ. CCXXIII p. 72; Berg- und hüttenm. Zeit. 1877 Nr. 8 p. 66; Chem. Centralbl. 1877 p. 236.

untersuchten Metalle vorhandenen Phosphors berechnet wird. Dieses Verfahren giebt zwar gute Resultate, beansprucht aber viel Zeit; durch das Vorhandensein von Silicium im Eisen wird es complicirt, während die Beseitigung der Kieselsäure um so nothwendiger ist, als der Gehalt der Proben an Silicium ihren Phosphorgehalt gemeiniglich übersteigt. Das salpetersaure Ceroxyd-Ammoniak ist ein ganz ausgezeichnetes Reagens zur Trennung der Phosphorsäure von der grossen Menge Eisen, mit welcher die letztere in der Auflösung eines kohlenstoffhaltigen Eisens gemengt ist, und diese Trennung bleibt, sofern die Phosphorsäure an eine alkalische Base gebunden wird, für eine genaue Phosphorbestimmung unerlässlich. Wird dieser Bedingung nicht entsprochen, so lässt sich das Ceriumsalz nur als qualitatives Reagens auf Phosphor, nicht aber zu dessen quantitativer Bestimmung benutzen. Es hat hauptsächlich als Mittel zur Concentration der Phosphorsäure Werth für die Mineralanalyse.

β) Bestimmung des Phosphors nach einer Abänderung des Eggertz'schen Verfahrens[1]). Bekanntlich zeigt der durch molybdänsaures Ammoniak in einer Phosphorsäure enthaltenden Eisenlösung hervorgerufene Niederschlag unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmaassregeln, namentlich bei der Bereitung des Reagens, eine constante Zusammensetzung. Nach Eggertz' Angabe digerirt man 1 Gew.-Thl. Molybdänsäure bei $+ 16^0$ mit 4 Gew.-Thl. Ammoniakflüssigkeit von 0,95 spec. Gew., filtrirt und setzt die Lösung tropfenweise zu 15 Gew.-Thl. Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. — 1 Cubikcentim. dieser Flüssigkeit enthält 0,06 Grm. Molybdänsäure. Eggertz löst von dem zu untersuchenden Metall 1 Grm. in 12 Cubikcentim. Salpetersäure, verdampft zur Trockne, nimmt den Rückstand in einem Gemisch von 2 Cubikcentim. Salpetersäure und 2 Cubikcentim. Chlorwasserstoffsäure auf, setzt 4 Cubikcentim. Wasser hinzu, filtrirt und wäscht vorsichtig mit so viel Wasser aus, dass er im Ganzen nur 15 bis 20 Cubikcentim. Flüssigkeit erhält, die er dann mit 2 Cubikcentim. Molybdänflüssigkeit versetzt. Das Ganze lässt er unter zeitweiligem Umrühren drei Stunden lang bei 40^0 digeriren, sammelt hierauf den Niederschlag auf einem tarirten Filter, wäscht ihn mit schwach salpetersaurem Wasser aus, trocknet und wägt. 100 Grm. des trocknen Niederschlags entsprechen 1,63 Grm. Phosphor. Dieses Verfahren giebt indessen nicht immer übereinstimmende Resultate; die in einem und demselben Stabeisen und Stahl gefundenen Phosphormengen zeigten oft ziemlich bedeutende Differenzen, und mehrfach ist es auch vorgekommen, dass das Reagens in Eisenlösungen mit nachweisbarem Phosphorgehalte einen Niederschlag gar nicht hervorbrachte — wahrscheinlich in Folge davon, dass in Gegenwart geringer Phosphorsäuremengen sehr bedeutende Quantitäten Eisen vorhanden sind. Zur Vermeidung dieses Uebelstandes suchte A. Müntz, Verf.'s Assistent, das Eisen durch Bindung der Phosphorsäure an Natron zu eliminiren, und

1) Vergl. Jahresbericht 1860 p. 32.

es gelang ihm, das Verfahren zur Bestimmung des an Eisen gebundenen Phosphors mit Anwendung der Molybdänflüssigkeit so abzuändern, dass dasselbe zu constanten Ergebnissen führt. Man verfährt dabei in folgender Weise: Man behandelt 1 Grm. Stahl u. s. w. in einer Platinschale mit einem Gemisch aus 15 Cubikcentim. Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. und 15 Cubikcentim. Wasser, dampft nach vollständig erfolgter Auflösung zur Trockne und erhitzt zu dunkler Rothglut. Das erhaltene Eisenoxyd wird im Achatmörser fein zerrieben und mit 1 Grm. trockenem, reinem kohlensaurem Natron innigst gemengt, dann in dieselbe Platinschale zurückgebracht, bei Hellrothglut eingeschmolzen, unter fleissigem Umrühren mit einem starken Platindrahte mindestens 20 Minuten lang im Flusse erhalten, nach dem Erkalten gepulvert und mit kochendem Wasser behandelt. Das den gesammten Phosphor in Form von Natronphosphat enthaltende Filtrat (das Eisen ist vollständig ausgeschieden) wird mit Salpetersäure bis zu deutlich saurer Reaktion versetzt und behufs der Abscheidung vorhandener Kieselsäure zur Trockne verdampft, worauf man den Rückstand mit 50 Cubikcentim. Wasser behandelt, welches 0,5 Proc. Salpetersäure enthält, dann filtrirt und mit möglichst wenig Wasser auswäscht. Schliesslich wird das Filtrat mit 2 Cubikcentim. der nach Eggertz' Vorschrift bereiteten Molybdänflüssigkeit versetzt; bald scheidet sich der gelbe Niederschlag aus, worauf man umrührt und einige Stunden bei mässiger Wärme ruhig stehen lässt. Sobald die Flüssigkeit sich geklärt hat, fügt man derselben noch 1 Cubikcentim. Molybdat hinzu, um zu sehen, ob sich kein Niederschlag ausscheidet. Durch Erwärmen bis auf 50—60° wird die Fällung vollendet. Nach 12 Stunden sammelt man den Niederschlag auf einem kleinen Doppelfilter, von dem das eine zur Tara des anderen dient, indem man die an den Gefässwandungen anhaftenden Antheile mit einem Federbarte ablöst und mit Wasser, welches 1 Proc. Salpetersäure enthält, auf das Filter spült und auswäscht; hierauf trocknet man bei mässiger Wärme (unter 100°) und wägt. 100 Theile Niederschlag entsprechen 1,63 Theilen Phosphor[1]). Zuweilen scheidet sich indessen der Niederschlag von Phosphormolybdat sehr langsam aus, so dass man die Flüssigkeiten mehrere Stunden lang bei 60° stehen lassen muss: in diesem Falle kann gleichzeitig eine geringe Menge von Molybdänsäure ausgefällt werden und das Gewicht des Niederschlages erhöhen. Zur Vermeidung dieses Uebelstandes stellte Müntz saure Molybdänflüssigkeit, aus welcher auf längere Einwirkung von Wärme sich nichts mehr ausscheidet, in der Weise dar, dass das in einer verschlossenen Flasche enthaltene Eggertz'sche Reagens 48 Stunden lang der Einwirkung einer Temperatur von 100° ausgesetzt wurde, worauf sich $^3/_4$ der Molybdänsäure ausschieden; bei Anwendung einer so behandelten Flüssigkeit ist man vor jeder Gewichtszunahme des gefällten Phosphormolybdates durch freie Molybdänsäure gesichert. Da jedoch diese Flüssigkeit

1) Jahresbericht 1876 p. 18 (vergl. das Verfahren von Uelsmann).

an Molybdänsäure um das Vierfache ärmer ist als das normale Reagens, so muss man auch eine vierfache Menge desselben anwenden. Auf diese Weise erhält man sehr befriedigende Resultate. Serg. Kern[1]) bespricht gleichfalls die Phosphorbestimmung im Eisen durch Ammonmolybdat.

Koschelt[2]) führt die Bestimmung des Phosphors in Eisen (und Eisenerzen) auf folgende Weise aus. Das möglichst fein zerriebene Material wird nach und nach in möglichst wenig concentrirte kochende Salpetersäure gethan, die Lösung in eine auf dem Wasserbade erhitzte Molybdänsäurelösung (molybdänsaures Kali) oder in eine auf einem Wasserbade stehende Schale filtrirt, in welche man die ebenfalls auf dem Wasserbade erwärmte Molybdänsäurelösung gibt. Man nimmt ungefähr so viel Eisen, dass der entstehende gelbe Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Kali 0,5—0,75 Grm. wiegt, also bei 1 Proc. Phosphorgehalt etwa 1 Grm. Eisen. Man lässt die Eisenlösung nicht über 50 Cubikcentim. betragen und wäscht den Rückstand mit salpetersäurehaltigem Wasser. Bei annähernd bekanntem Phosphorgehalte des Eisens lässt sich die Zahl der zu nehmenden Anzahl Cubikcentim. Molybdänlösung ungefähr bestimmen, bei unbekanntem Phosphorgehalte nimmt man 30 Cubikcentim., welche $1^3/_4$ Proc. Phosphor aus 1 Grm. Eisen vollständig ausfällen. Zur Prüfung des Erfolges der Fällung giesst man etwas Flüssigkeit klar ab, oder pipettirt etwas heraus und fügt noch etwas Molybdänlösung hinzu. Nach vollständiger Fällung wird kurze Zeit erwärmt, durch ein gewogenes Filter filtrirt, mit salpetersäurehaltigem Wasser (2—3) und Alkohol ausgewaschen, das Filter im Trockenschranke bei 120 bis 130° innerhalb etwa 20 Minuten getrocknet und der schön gelbe Niederschlag gewogen. Derselbe enthält 1,73 Proc. Phosphor. Macht die Lösung der Probesubstanz keine besondere Schwierigkeit, so ist die Probe in 4—5 Stunden fertig zu stellen. Die Molybdänlösung wird auf die Weise bereitet, dass man 1 Theil Molybdänsäure in 1 Theil reinem Kalihydrat und 6 Theilen Wasser löst, nach dem Erkalten eine Lösung von $^1/_2$ Theil Weinsteinsäure in 2 Theilen Wasser hinzufügt und dann noch $7^1/_2$ Theile Salpetersäure. Das Ganze wird zum Kochen erhitzt und heiss filtrirt. Das Filtrat, welches lange Zeit vollständig klar bleibt, enthält in 1 Cubikcentim. etwa 1,07 Grm. Molybdänsäure. Diese Methode unterscheidet sich von bekannten dadurch, dass man statt des beim Trocknen wandelbare Verbindungen gebenden molybdänsauren Ammoniaks das Kalisalz anwendet und zur Verhütung einer Abscheidung von Molybdänsäure Weinsäure zur Molybdänlösung setzt, wie es schon Lipowitz bei dem Ammoniak-

1) Serg. Kern, Chemic. News 1877 XXXV p. 1; Chem. Centralbl. 1877 p. 215.

2) Koschelt, Zeitschrift des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses 1877 p. 267—278; Berg- und hüttenm. Zeit. 1877 Nr. 21 p. 175; Dingl. Journ. CCXXV p. 158.

salze gethan hat. Erst bei grösserem Phosphorgehalte macht sich ein schädlicher Einfluss der Weinsteinsäure merklich. C. Rammelsberg hat das Verfahren geprüft und dasselbe als dem Zweck entsprechende wissenschaftlich genaue Resultate ergebend bezeichnet. Derselbe fand den Phosphorgehalt des getrockneten phosphormolybdänsauren Kalis zu 1,847 Proc. Cairns[1]) äussert sich über die nämliche Frage in folgender Weise: Er nahm wahr, dass bei der Molybdänmethode, welcher zum Vorwurf gemacht wurde, sie ergebe den Phosphorgehalt zu gering, 0,002 bis 0,005 Proc. Phosphor blieben in der rückständigen Flüssigkeit von der Fällung, so dass der Verlust nicht grösser ist als der Fehler, welcher für die Differenz im Gewichte der Filterasche erlaubt ist. Das angewendete Analysirverfahren war folgendes: Auflösen von 5 Grm. Roheisen in einem erhitzten Gemische von 60 Cubikcentim. concentrirter Salzsäure, 10 Grm. chlorsaurem Kali und 200 Cubikcentim. Wasser, Eindampfen der Lösung zur Trockne, Erhitzen auf 110° C. zum Austreiben der freien Salzsäure und Unlöslichmachen der Kieselsäure, Aufnehmen der trocknen Masse mit Salzsäure und Wasser, Fällen von phosphorsaurem Eisenoxyd aus der Lösung durch Ammoniak, Auswaschen, Auflösen in 25 Cubikcentim. concentrirter Salpetersäure, Eindampfen zur Entfernung der überschüssigen Salpetersäure, Auflösen zu 250 Cubikcentim. Volum, Neutralisiren mit Ammoniak bis zum Eintritte einer Mahagonifarbe, Zusatz von Molybdänlösung im Ueberschusse, 1—2-stündiges Sieden, Filtriren, Auswaschen mit verdünnter Molybdänlösung, Stehenlassen des noch theilweise neutralisirten Filtrates 5 bis 6 Stunden an einem warmen Orte, um zu sehen, ob noch ein Niederschlag kommt, eventuell Abfiltriren desselben, Auflösen des Niederschlages in Ammoniak, wobei ein geringer Eisenniederschlag zurückbleiben kann, Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure nach dem Auswaschen zum Eisenoxyd auf dem Filter, Zutropfenlassen der Eisenlösung in die ammoniakalische Flüssigkeit, dann noch Zusatz von so viel Salpetersäure, dass saure Reaktion eintritt. Es scheidet sich dann eisenfreies phosphormolybdänsaures Ammoniak ab. Man stellt einige Stunden warm, filtrirt, wäscht den Niederschlag mit Molybdänlösung aus, löst ihn in Ammoniak, fügt Salzsäure bis zur sauren Reaktion hinzu, dann werden Ammoniak und Magnesiamixtur zur Fällung der Phosphorsäure angewendet. Der Eisengehalt des Molybdänniederschlages ist gleich gross, ob man die Fällung bei höherer oder niedrigerer Temperatur vorgenommen hat; bei einem grösseren Gehalte an Thonerde oder Eisenoxyd wird eine höhere Temperatur vorzuziehen sein.

L. Stöckmann[2]) fand in mehreren Spiegeleisenproben mittels Lösen in Salpetersäure durchweg mehr Phosphor als andere Analytiker,

1) Cairns, Iron 1877 p. 490; American Chemist 1877 VII Nr. 6 p. 215; Dingl. Journ. CCXXV p. 158; Berg- und hüttenm. Zeit. 1877 p. 176.

2) L. Stöckmann, Zeitschrift für analyt. Chemie 1877 p. 174; Dingl. Journ. CCXXV p. 159.

welche das Eisen in Königswasser lösten. Er führte nun in einem und demselben Spiegeleisen die Phosphorsäurebestimmung mittelst Salpetersäure in der unten angegebenen Weise aus und dann durch Lösen des Eisens in Königswasser. In Salpetersäure gelöst, erhielt er so 0,0870, 0,0899 und 0,0894, im Mittel 0,0888 Proc. Phosphor; beim Lösen des Eisens in Königwasser, Abdampfen zur Trockne, Wiederauflösen in Salzsäure u. s. w., wie bei den vorigen Versuchen, erhielt er nur 0,064, 0,072, 0,048 und 0,045 Proc. Phosphorsäure. Weitere Versuche zeigten nun, dass beim Auflösen des Phosphors in Königswasser ein Theil des Phosphors mit den sich entwickelnden Gasen entweicht, dass die beim Lösen des Eisens in Salpetersalzsäure erhaltenen Resultate daher zu niedrig ausfallen. Er empfiehlt daher folgende Methode: 5 Grm. gepulvertes Spiegeleisen werden in 60 Cubikcentim. reiner Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. in einem 800 bis 1000 Cubikcentim. grossen, mit einer Uhrschale bedeckten Becherglase gelöst, indem man die Säure nach und nach zusetzt. Wenn das letzte Aufschäumen vorüber ist, stellt man das Becherglas sofort auf eine heisse Stelle im Sandbad, damit die Flüssigkeit ins Kochen kommt. Die Lösung ist in höchstens 10 Minuten vollendet; dieselbe wird jetzt in einen Porzellantiegel von 250 Cubikcentim. Inhalt gespült und auf dem Sandbade vollständig zur Trockne eingedampft, wobei man denselben gegen Ende mit einer Uhrschale theilweise zudeckt, um etwaiges Spritzen zu verhüten. Darauf wird der mit einem Porzellandeckel bedeckte Tiegel über einer Lampe erst vorsichtig und später kräftig geglüht bei abgehobenem Deckel — und zwar so lange, bis die Kohle verbrannt oder wenigstens die organische Substanz ganz sicher zerstört ist. Nach dem vollständigen Erkalten fügt man concentrirte Salzsäure zu und erwärmt den mit Uhrglas bedeckten Tiegel auf dem Sandbade so lange, bis die Massen vollständig gelöst sind, was in der Regel in kurzer Zeit geschehen ist. Darauf wird diese Lösung in ein Becherglas filtrirt und eingedampft bis zur theilweisen Trockne; alsdann, um alle Säure fortzunehmen, mit etwas Ammoniak bis zur Ausscheidung von Eisenoxyd versetzt und zum Ganzen jetzt so lange wieder Salpetersäure zugefügt, bis Alles gelöst ist. Nach vollständigem Erkalten setzt man 50 bis 60 Cubikcentim. Molybdänlösung zu und lässt 12 bis 24 Stunden an einem 30 bis 40° warmen Orte stehen. Darauf wird der gelbe Niederschlag abfiltrirt, gehörig mit der Mischung von Fresenius (100 Molybdänlösung, 20 Salpetersäure und 80 Wasser) ausgewaschen, in verdünntem Ammoniak gelöst, mit Salzsäure etwas abgestumpft und nach dem Erkalten mit Chlormagnesiumlösung und dann mit Ammoniak versetzt, bis die Flüssigkeitsmenge 100 bis 110 Cubikcentim. beträgt. Der Magnesianiederschlag wird vor dem Gebläse geglüht, dann gewogen.

E. Holthof[1]) hat endlich bei der Bestimmung des Phosphors in Eisenerzen durch Abscheidung desselben als basisch phosphorsaures Eisen-

1) C. Holthof, Zeitschrift für analyt. Chemie 1877 p. 189; Dingl. Journ. CCXXV p. 160.

oxyd in schwach essigsaurer, siedender Lösung, Wiederauflösen des Niederschlages in Salzsäure und Ausfällen der Phosphorsäure aus der mit Citronensäure versetzten und mit Ammoniak übersättigten Lösung mit Magnesiamixtur durchgängig zu niedrige Resultate erhalten. — Durch Abscheidung der Phosphorsäure mittels Molybdänsäure, Ausfällen mit Magnesiamixtur aus dem in Ammoniak gelösten Molybdänniederschlage nach vorheriger theilweiser Neutralisation des Ammoniaks mit Salzsäure hat er dagegen sehr zufriedenstellende Resultate erhalten. Auch mit salzsaurer Lösung waren die Resultate völlig übereinstimmend, wenn zur Fällung ein grosser Ueberschuss von Molybdänsäure genommen, die freie Chlorwasserstoffsäure nicht über 2 Proc. betrug, der Niederschlag hinreichende Zeit zur Abscheidung hatte und jede Erwärmung über 40° vermieden war. Wurde die Salzsäure durch Abdampfen und Zusatz starker Salpetersäure vertrieben, so schied sich der Niederschlag viel schneller ab, namentlich beim Erwärmen, ohne dass das Resultat ein anderes wurde. Wird jedoch die mit salpetersaurer Molybdänlösung versetzte salzsaure Eisenlösung erwärmt, so zersetzen sich die Salzsäure und die Salpetersäure; es scheidet sich Molybdänsäure aus und Phosphorsäure geht in Lösung. Daher lassen sich aus den Filtraten solcher stärker erhitzten und deutlichen Chlorgeruch zeigenden Lösungen nach dem Eindampfen und Versetzen mit Salpetersäure durch Molybdänsäure noch ziemliche Mengen von Phosphorsäure fällen. Holthof macht noch auf eine andere Fehlerquelle aufmerksam. Nach den bisherigen Vorschriften wird bekanntlich der Niederschlag mit Magnesiamischung in der Lösung des Ammonium-Molybdän-Phosphates in verdünntem, mit Salzsäure fast neutralisirtem Ammon als reine Phosphorsäure-Ammoniak-Magnesia angesehen. Auf anderweitige Beobachtungen gestützt, dass der isomorphe Niederschlag von Arsensäure mit Magnesiamischung stets noch überschüssige Magnesia enthielt, pflegte er zu Eliminirung letzterer obigen Niederschlag nochmals in Salzsäure zu lösen und mit Ammon zu fällen: bei Prüfung der Filtrate sowohl mit Phosphorsäure, als mit Schwefelwasserstoff erhielt er bedeutendere Niederschläge. Oft enthielt die so zweimal gefällte phosphorsaure Ammoniak-Magnesia noch Molybdän. Holthof empfiehlt daher die erhaltenen ersten Niederschläge immer in möglichst wenig Salzsäure zu lösen, die Lösung zur Abscheidung stets vorgefundener geringer Mengen Kieselerde zur Trockne zu bringen, und nach Aufnehmen mit einigen Tropfen Salzsäure und heissem Wasser durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff sämmtliches Molybdän auszufällen, darauf nach Abfiltriren und Einengen erst mit Ammon zu fällen und nach 12stündigem kaltem Stehen bei wohl bedecktem Glase zu filtriren und die Bestimmung zu Ende zu führen.

E. Riley[1]) macht Mittheilungen über die Bestimmung von

1) E. Riley, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 910; Berg- und hüttenm. Zeit. 1877 Nr. 26 p. 223; Chem. Centralbl. 1877 p. 376.

Mangan im Spiegeleisen (und von Mangan und Eisen in manganhaltigen Eisenerzen). Hierzu sind gegenwärtig 2 Methoden im Gebrauch. a) Direkte Methode. Etwa 1 Grm. gepulvertes Spiegeleisen wird in Salpetersäure (1,2 specifisches Gewicht) gelöst und ein wenig chlorsaures Kali und Salzsäure hinzugefügt, um die aus dem Kohlenstoff entstandenen Kohlenstoffverbindungen zu zerstören. Hierauf wird die auf etwa 1 Liter verdünnte Lösung mit kohlensaurem Natron oder Ammoniak neutralisirt, essigsaures Natron oder Ammoniak zugefügt, erhitzt, das basische Eisenacetat etwas setzen gelassen und dann filtrirt. Dieser Niederschlag wird wieder in Salzsäure gelöst und der Process wiederholt, um das Eisen und Mangan vollständig zu trennen. Die vereinigten Filtrate werden nun auf $1^1/_2$ Liter abgedampft, nach dem Abkühlen mit 2—4 Cubikcentim. Brom versetzt und geschüttelt. Hierauf fügt man überschüssiges Ammoniak hinzu, erhitzt gelinde etwa 1 Stunde lang, kocht zuletzt 5 Minuten, lässt den Niederschlag absetzen und filtrirt. Das Filtrat wird eingedampft und auf Mangan geprüft. Der Niederschlag wird getrocknet und in einer Muffel oder einem Gasgebläse $^1/_2$ Stunde lang geglüht. — b) Indirekte Methode. Ungefähr 1 Grm. fein gepulvertes Spiegeleisen wird in verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure gelöst, die Flüssigkeit mit frisch ausgekochtem destillirten Wasser verdünnt und das Eisen volumetrisch bestimmt. Zu dem so gewonnenen Procentgehalt an Eisen werden 5 Proc. für Kohlenstoff und Unreinigkeiten addirt und die Differenz als Mangan betrachtet. Das Resultat ist in der Regel zu niedrig wegen der Bildung kohlenstoffhaltiger Verbindungen während der Auflösung. Dieser Fehler kann vermieden werden, wenn man als Lösungsmittel Salpetersäure anwendet, zur Trockne dampft und erhitzt. Die gemischten Oxyde von Eisen und Mangan werden dann in Salzsäure gelöst, die Lösung etwas verdünnt und durch schwefligsaures Natrium reducirt. Unter Anwendung dieses Verfahrens stimmen die Resultate gut mit denen der direkten Methode. Die indirekte Methode ist deshalb für praktische Zwecke hinreichend genau und kann in 1 Stunde ausgeführt werden, während die direkte 5—6 Stunden verlangt. Der Verf. empfiehlt den Gebrauch von essigsaurem und kohlensaurem Ammoniak an Stelle der entsprechenden Natronsalze in der direkten Methode und zeigt durch Versuche mit reinem Mangansulfat etc., dass die Angabe, die Gegenwart von Ammoniaksalzen verhindere die vollständige Fällung des Mangans durch Brom und Ammoniak, ungenau ist. Wenn man dagegen Natronsalze angewendet, so ist der geglühte Niederschlag immer natronhaltig. Um den Kohlenstoffgehalt im Spiegeleisen zu bestimmen, wird dasselbe in neutralem Kupferchlorid gelöst und nach vollständiger Auflösung des Eisens sowie des niedergeschlagenen Kupfers der Kohlenstoff durch Asbest filtrirt und mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome verbrannt. Die Bestimmung des Kohlenstoffes auf calorimetrischem Wege ist für einen so hohen Kohlenstoffgehalt ungenau. Nach Beobachtungen des Verf's. variirt der procentische Gehalt an Kohlenstoff mit dem an Mangan. Die Methoden

von Parry[1]) und von Galbraith[2]) hat der Verf. geprüft, kann dieselben aber nicht empfehlen. Nach einer Notiz von S. Kern[3]) bestimmt man Mangan durch Auflösen in Königswasser, Eindampfen, Aufnehmen des Rückstandes mit Salzsäure, Abfiltriren der Kieselerde, Fällen von Eisen und Mangan im Filtrat durch Ammoniak, Trocknen des Niederschlags, Erhitzen desselben in einer gewogenen Glasröhre im Wasserstoffstrome bis zur Reduktion des Eisens, Hindurchleiten von Chlor unter fortgesetztem Erhitzen, vollständiges Verflüchtigen von Eisenchlorid im Luftstrome und abermaliges Wägen der Röhre, in welcher jetzt nur noch Manganoxydoxydul (Mn_3O_4) vorhanden.

Ueber die Manganbestimmung im Eisen (und Stahl) liegen ferner eine Anzahl Arbeiten vor, so von Boussingault[4]), von C. Stöckmann[5]), von Krämer[6]), von A. Classen[7]). G. Rosenthal[8]) (in Ruhrort) bringt vorläufige Mittheilungen über die Fällung der Mangans mit Wasserstoffsuperoxyd, die alle Beachtung von Seiten der Hüttenchemiker zu verdienen scheinen. S. Kern[9]) bringt einige Notizen über die Ermittelung der Menge des Wolframs, des Chroms und des Mangans im Eisen und Stahl. F. Sattler[10]) (in Königsberg) macht nachträglich zu Uelsmanns Beiträgen zur Analyse des Eisens[11]) einige Bemerkungen, welche indessen Uelsmann[12]) nicht unbeantwortet lässt.

Kent[13]) schildert ein Verfahren zur Ermittelung der Zusammensetzung der Hohofengase und Hohofenschlacken. Das Verfahren besteht in einer Berechnung der innerhalb einer bestimmten Zeit dem Ofen zugeführten Gewichtsmenge eines jeden Elementes, von welcher man die in dem während derselben Zeit producirten Roheisen enthaltene Gewichtsmenge derselben Elemente abzuziehen hat. Die Differenz kommt theils auf die flüchtigen Bestandtheile,

1) Jahresbericht 1874 p. 19.
2) Jahresbericht 1876 p. 19.
3) S. Kern, Chemic. News 1877 XXXV Nr. 916 p. 247; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 975; Chem. Centralbl. 1877 p. 457.
4) Boussingault, Annal. de chim. et de phys. (5) V p. 184; Dingl. Journ. CCXXIV p. 80; Chem. Centralbl. 1877 p. 376.
5) C. Stöckmann, Zeitschrift für analyt. Chemie 1877 p. 172; Dingl. Journ. CCXXV p. 108.
6) Krämer, Zeitschrift für analyt. Chemie 1877 p. 334; Berg- und hüttenm. Zeit. 1877 p. 252.
7) A. Classen, Zeitschrift für analyt. Chemie 1877 p. 315 und 319; Dingl. Journ. CCXXV p. 515.
8) G. Rosenthal, Dingl. Journ. CCXXV p. 154.
9) S. Kern, Chemic. News 1877 XXXV Nr. 899 p. 67 (vergl. Bemerkungen Galbraith's gegen Kern's analyt. Methoden, Chemic. News XXXV Nr. 896 p. 43).
10) F. Sattler, Dingl. Journ. CCXXIII p. 431.
11) Jahresbericht 1876 p. 17.
12) Dingl. Journ. CCXXIII p. 432.
13) Kent, Dingl. Journ. CCXVIII p. 332; Berg- und hüttenm. Zeit. 1875 Nr. 51 p. 440; Chem. Centralbl. 1875 p. 792.

theils auf die nicht flüchtigen in der Schlacke. Ein Beispiel erläutert das Verfahren..

II. *Schmelzvorrichtungen (Hohöfnerei), Fabrikation, Reinigen und Eigenschaften des Roheisens.*

J. Hörhager[1]) konstruirte einen Röstofen für Eisenerze, welcher durch die Gichtgase eines Hohofens geheizt wird.

H. Dornbusch[2]) stellte einen verbesserten Düsenstock her, der so beschaffen ist, dass man die Düse aus der Form entfernen kann, ohne dass man ihn demontirt.

C. A. Hering[3]) bespricht die Bildung von Eisensauen im Rundschachtofen. Man finde, sagt der Verf., hin und wieder die irrige Meinung vertreten, dass der Betrieb der Rundschachtöfen wegen leichter Bildung von Eisensauen schwierig und häufigen Unterbrechungen ausgesetzt sei. Da Verf. nun für die verschiedenartigsten Verhältnisse den Rundschachtofen-Process bereits *in praxi* ausgeführt hat, so theilt er im Nachstehenden seine auf Erfahrung begründete Meinung über die Eisensauen-Bildung in Rundschachtöfen mit. Eine Eisensau entsteht bekanntlich in Folge einer unbeabsichtigten oder unbeabsichtigt starken Eisenreduktion. Eine Eisenreduktion tritt dann ein, wenn die dem je-betreffenden Eisenoxyde entsprechenden Reduktionsbedingungen geboten werden und zwar vornehmlich, wenn 1) ein Stoff vorhanden ist, der sich auf Kosten des Sauerstoffs des Eisenoxydes oxydirt oder höher oxydirt, dann wenn hierzu 2) die nöthig hohe Temperatur und 3) die entsprechende Zeitdauer zureichen. Nun hat sich aber die Anwendung des Rundschachtofens besonders deshalb sehr rasch im gesammten Gebiete der Metallurgie verbreitet, weil beim Betriebe desselben pro Gewichtseinheit Schmelzgut der geringste Aufwand an Zeit und Brennstoff erforderlich ist. Ohne Weiteres ergiebt sich hieraus, dass beim Rundschachtofen-Betriebe die Reduktionsbedingungen für die Eisenoxyde bezüglich der Zeit und des chemischen Agens ungünstiger sind, als bei irgend einem anderen Schachtofen. Wenn nun ferner ein und dasselbe Schmelzgut unter sonst gleichen Verhältnissen im Rundschachtofen rascher durchschmilzt und noch dazu weniger Brennstoff verbraucht, als in irgend einem anderen Schachtofen, so muss doch in der Schmelzzone des Rundschachtofens eine höhere Hitze herrschen, d. h. das gegebene Wärmequantum innerhalb eines geringen Volumens wirksamer sein und ausserhalb der Schmelzzone, d. i. also im Ofenschacht, die Temperatur viel niedriger sein, als bei anderen Schachtöfen.

---

1) J. Hörhager, Oesterreich. Zeitschrift für Berg- u. Hüttenwesen 1877 p. 179; Dingl. Journ. CCXXIV p. 509.

2) H. Dornbusch, Zeitschrift deutscher Ingenieure 1877 p. 103; Dingl. Journ. CCXXIV p. 507.

3) C. A. Hering, Berg- und hüttenm. Zeit. 1877 Nr. 36 p. 305.

Somit ist also auch die nöthig hohe Temperatur für die Reduktion der Eisenoxyde in Zeit und Raum im Rundschachtofen weniger geboten, als in irgend einem anderen Schachtofen. Die drei Hauptbedingungen für die Reduktion der Eisenoxyde sind beim Rundschachtofen am ungünstigsten, was hiermit unbestreitbar bewiesen ist. Um noch einen Angriffspunkt abzuschwächen, erwähnt der Verf., dass der geringere Gehalt an Kohlenoxyd in den Gasen der Rundschachtöfen gegenüber dem anderer Schachtöfen constatirt ist. Sollten nun trotzdem bei dem Betriebe der Rundschachtöfen leichter Eisensauen sich gebildet haben, als in Schachtöfen anderer Konstruktion, so seien entschieden die Dimensionsverhältnisse des Rundschachtofens oder die Gattirung des Schmelzgutes falsch gewesen. Hierzu bemerkt der Verf. noch, dass bei sehr hoher Temperatur und starkem Gebläsedruck selbst verschlacktes Eisenoxydul zur Reduktion disponirt wird, es bildet sich eine höhere silicirte Schlacke und eine Eisensau. Also nur „bei geringem Verständniss“ oder bei ungenügender Aufsicht erhalte man, nach dem Verf., im Rundschachtofen leicht eine Eisensau.

A. Ledebur[1]) untersuchte eine Kohlenstoffausscheidung im Hohofen. Durch Schott in Ilsenburg erhielt Verf. ein Stück Kohle, welches vor einer ziemlich langen Reihe von Jahren, schon bevor Bell und Gruner (1871 und 1872) ihre Ermittelungen über das Zerfallen von Kohlenoxyd im Hohofen angestellt hatten, beim Ausblasen des dortigen Holzkohlen-Hohofens gefunden worden war. Das übersandte Bruchstück von ca. 1 Kilogrm. soll ungefähr ein Drittel des ganzen Stücks sein, so dass dieses ein Totalgewicht von ungefähr 3 Kilogrm. besessen hat; das specifische Gewicht war 1,92, die Farbe tief schwarz ohne Glanz, der Bruch feinkörnig, etwa wie der gebrannten Thons, in der Reibschaale lies sich die Kohle mit Leichtigkeit zerpulvern. Der Ilsenburger Hohofen wurde in der damaligen Zeit mit Sandstein aus der Kreideformation bei Blankenburg zugestellt, welcher zwar an und für sich sehr geeignet für diesen Zweck ist, nicht selten aber im Innern eisenschüssige Stellen oder auch durchgehende Adern enthält. Bei dem Ausblasen fand sich nun in der Rastgegend in einem dieser Steine eine Oeffnung, die sich nach innen beutelartig erweiterte und mit jenem schwarzen Körper vollständig angefüllt war. Nach dem Herausnehmen zeigte der letztere und zeigt noch jetzt an der Aussenfläche deutlich die Struktur des umhüllenden Sandsteins.

Die Beantwortung der Frage, wodurch die Ablagerung jenes offenbar kohlenstoffreichen Stoffes entstanden war, musste zunächst auf einer Ermittelung der Bestandtheile desselben fussen. Der Körper nahm sehr rasch Wasser und Gase auf und besass, wie mehrere Untersuchungen ergaben, nicht an allen Stellen eine völlig gleiche quantitative Zusammensetzung. Die Untersuchung einer grösseren Menge desselben, bei 100° im Luftbade getrocknet, ergab als durchschnittliches Resultat:

---

1) A. Ledebur, Berg- und hüttenm. Zeit. 1877 Nr. 33 p. 277.

Kohle	92,28
Eisen	2,99
Alkalien	0,29
Stickstoff	0,19
Chlor	1,09
Schwefel	Spur
Wasserstoff	1,07
Sauerstoff (als Differenz)	2,09
	100,00

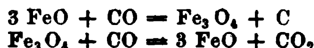
Der Stickstoff war zum Theil in Cyanverbindungen vorhanden, welche sich im Wasser lösten; Wasserstoff vermuthlich zum grossen Theile als Kohlenwasserstoff, vielleicht auch zum Theil als Wasser, welches beim Trocknen nicht vollständig verflüchtigt war, und es ist wahrscheinlich, dass beide Körper erst während der langen Aufbewahrung aufgenommen, beziehentlich gebildet worden sind. Chlor und Alkalien finden sich in jeder Beschickung; das Eisen konnte entweder als Eisenchlorid verflüchtigt und in der Rastgegend unter Zersetzung kondensirt worden sein, oder auch aus dem Sandsteine selbst stammen. In letzterem Falle ist aber die Abwesenheit jeder Spur von Kieselsäure auffallend.

Um eine Erklärung für die beträchtliche Anhäufung des Kohlenstoffs gegenüber den übrigen Bestandtheilen zu finden, glaubte Verf. auf die von Gruner angestellten Versuche des Zerfallens von Kohlenoxyd bei Berührung mit eisenoxydhaltigen Substanzen in einer Temperatur unter Rothglut zurückgreifen zu müssen Ein gewogenes Stück Eisenglanz mit 59 Proc. metallischem Eisen wurde in einer Glasröhre einem Strome von Kohlenoxyd bei ca. 350⁰ ausgesetzt. Es zeigten sich nun die auch von Gruner beschriebenen Vorgänge; das Erz schwoll auf, barst und bedeckte sich mit pulverförmiger Kohle. Nach 11stündiger Einwirkung hatte das Gewicht um 8 Proc. zugenommen, wobei jedoch wegen zu niedriger Temperatur in den ersten 6 Stunden kein Kohlenstoffabsatz erfolgt war; es wurde nun die Einwirkung des Kohlenoxyds fortgesetzt und von Zeit zu Zeit Wägungen angestellt, welche folgende Resultate ergaben:

nach	16	Stunden	vom	Beginn	der	Einwirkung	Gewichtszunahme	22,3	Proc.
„	20	„	„	„	„	„	„	39	„
„	24	„	„	„	„	„	„	56,3	„
„	28	„	„	„	„	„	„	85,3	„
„	35	„	„	„	„	„	„	166	„
„	41	„	„	„	„	„	„	500	„

Es muss hierbei bemerkt werden, dass wegen der grossen Ausdehnung des sich absetzenden Kohlenstoffs nach 20stündiger, 28stündiger und 35stündiger Einwirkung ein Theil der Masse (des ursprünglichen Erzes mit der abgesetzten Kohle) aus dem Rohre entfernt werden musste. Es wurde durch eine einfache Rechnung die Menge des in der zurückbleibenden Masse ursprünglich enthaltenen Erzes ermittelt und die sich fernerhin ergebende Gewichtszunahme auf diese bezogen. Da die Menge des hinübergeleiteten Kohlenoxydgases annähernd dieselbe

blieb als vorher, das Verhältniss derselben zum Erze sich also mit der Verringerung des letzteren steigerte, so lässt sich vielleicht theilweise hieraus die in fast geometrischer Progession erfolgende Steigerung der Gewichtszunahme erklären; aber auch bei jenen Wägungen, denen eine Verringerung des Erzes nicht vorausgegangen war, lässt sich jene Steigerung wahrnehmen. Gerade diese immer mehr wachsende Beschleunigung der Kohlenstoffausscheidung ist aber in hohem Grade auffällig und scheint der von Gruner aufgestellten Theorie zu widersprechen, wonach die Zersetzung durch die Formel



$$3\,FeO + CO = Fe_3O_4 + C$$
$$Fe_3O_4 + CO = 3\,FeO + CO_2$$

vor sich ginge; denn nach dieser müsste in gleichen Zeiträumen auch annähernd gleichviel Kohle auf derselben Erzmenge abgesetzt werden. Bei dem angestellten Versuche aber betrug beispielsweise die Kohlenstoffablagerung auf 2,7925 Grm. Erz:

in dem Zeitraume von der	6. bis 11. Stunde	0,2245 Grm.,	also stündlich	0,0449 Grm.
„ „ „ „ „	11. „ 16. „	0,4965 „	„ „	0,0993 „
„ „ „ „ „	16. „ 20. „	0,4714 „	„ „	0,1178 „

und auf der schliesslich verwendeten, 0,042 Grm. Erz enthaltenden Masse lagerten sich innerhalb 6 Stunden 0,135 Grm. Kohle ab, stündlich also 0,0225 Grm., was einer stündlichen Ablagerung von 1,5 Grm. auf die ursprüngliche Menge von 2,7935 Grm. Erz gleichkommt. Die Vergrösserung der Oberfläche des Erzes durch das Zerfallen desselben bei der Kohlenstoffablagerung sei nach dem Verf. auch nicht ausreichend, diese Erscheinung zu erklären; denn jenes Zerfallen tritt sehr bald ein und durch die Kohlenstoffablagerung selbst wird doch auch die freie Oberfläche sofort wieder verringert. Fast möchte es scheinen, als befördere der entstandene Kohlenstoff selbst das weitere Zerfallen von Kohlenoxyd; in welcher Weise, bleibt freilich noch unerklärt. Die mitgetheilten Versuche gaben den Beweis, dass die geringen Mengen in dem Ilsenburger Hohofenprodukte gefundenen Eisens allein ausreichend waren, so beträchtliche Kohlenstoffablagerungen hervorzurufen, und es ist auch wohl nicht zu bezweifeln, dass unter dem Drucke der Schmelzsäule und der Gasspannung im Ofeninnern der abgesetzte Kohlenstoff jene dichte, kompaktere Form annehmen konnte.

Der Vorgang dürfte also im Wesentlichen folgender gewesen sein: Durch die Einwirkung des Kohlenoxyds auf eine eisenschüssige Stelle des Sandsteins wurde der Zusammenhang des letztern an dieser Stelle gelockert, er nahm Pulverform an und rieselte in das Gestell hinunter. Dadurch entstand allmälig jene sackartige Oeffnung in dem Steine. In derselben häuften sich nun immer grössere Mengen Kohlenstoff an, schliesslich das Herausfallen der Sandsteinkörnchen verhindernd und mit zunehmender Anhäufung sich mehr und mehr verdichtend. Mit dem Kohlenoxydgase traten verflüchtigte Cyan- und Chlorverbindungen in die Oeffnung, verdichteten sich dort und wurden auch wohl theilweise

zersetzt. So bildete sich jene Ausfüllung, die an der Aussenfläche zwar die Spuren des Sandsteins trug, im Innern aber frei von Kieselsäure war und ihren bei der Analyse gefundenen Eisengehalt vielleicht nicht einmal dem Sandsteine verdankt; denn die Vertheilung des Eisens durch die ganze Menge der Kohle lässt sich wenigstens schwer erklären, wenn dasselbe gewissermaassen als Kern für die Kohlenstoffablagerung gedient hat. —

John Pattinson[1]) berichtet gleichfalls über die Ablagerung von Kohlenstoff (wahrscheinlich durch Dissociation von Kohlenoxyd entstanden) und anderen Körpern aus Hohofengasen.

J. Blodget Britton[2]) untersuchte den Flugstaub aus Hohöfen (und Puddel- und Schweissöfen) der Gesellschaft zu Phönixville:

	I. Staub vom Hohofen.	II. Staub vom Puddelofen.	III. Staub vom Schweissofen.
Eisenoxydul	1,51	3,08	1,18
Eisenoxyd	20,21	33,29	41,00
Thonerde	6,57	12,89	7,54
Kalk	3,98	0,48	0,61
Magnesia	0,69	0,09	0,19
Manganoxydul	1,66	0,39	0,12
Zinkoxyd	2,84	—	—
Kupferoxyd	0,06	—	—
Kieselsäure	36,00	40,69	38,99
Schwefelsäure	7,55	1,05	0,43
Phosphorsäure	0,94	3,55	2,98
Arsensäure	0,38	—	—
Antimonsäure	Spur	—	—
Chloreisen	0,03	—	—
Cyan	0,09	—	—
Ammoniak	Spur	—	—
Kali mit etwas Natron	16,61	—	—
Kohlensäure	0,59	—	—
Alkalien, Sonstiges und Verlust	0,29	4,49	6,96
	100,00	100,00	100,00
Metallisches Eisen	15,31	25,70	29,64
Phosphor	0,41	1,55	1,30
Der Phosphorgehalt beträgt auf 100 Proc. Eisen	2,67	6,03	4,72

Nickel, Kobalt, Chrom, Titan, Wismuth, Blei, Barium, Fluor und mehrere andere Substanzen wurden ganz besonders nachzuweisen gesucht, aber es konnte keine Spur derselben gefunden werden. Die angewendeten Erze bestanden aus Mangneteisenstein und braunem Hematit. Das Brennmaterial war Schuylkill-Anthracit, und das Flussmittel bestand

1) John Pattinson, Dingl. Journ. CCXXIII p. 473.
2) J. Blodget Britton, Engin. and Min. Journal 1876 XXII Nr. 3; Berg- und hüttenm. Zeit. 1876 Nr. 51 p. 437; Chem. Centralbl. 1877 p. 320.

aus gewöhnlichem Kalkstein aus der Nachbarschaft. Eine Probe von einem ähnlichen Absatz eines Hohofens der Crane-Eisen-Gesellschaft zu Lehigh ergab beinahe 30 Proc. lösliche Salze und Alkalien, auch wurde darin Cyan, Chloreisen und eine ansehnliche Menge Kohlensäure, aber keine Spur von Ammoniak gefunden. Eine ganz vollständige Prüfung wurde nicht angestellt, und nur das Eisen und der Phosphor ist quantitativ bestimmt worden. Es ergab sich, dass auf 100 Eisen 3,29 Proc. Phosphor kamen.

Eine andere Probe von dem Winderhitzungsapparate eines Hohofens am Hudson der West-Point-Eisen-Gesellschaft zeigte eine ausserordentlich mannigfaltige Zusammensetzung. Sie ergab u. A. 18,67 Kali, 9,81 Schwefel oder 24,52 Schwefelsäure, aber nur 5,47 metallisches Eisen mit 0,34 Phosphor (gleich 6,22 auf 100 Eisen). Diese beiden Oefen verwendeten Anthracit aus der Lehighgegend, das Erz war aus Magneteisenstein und braunem Hematit gemischt und als Flussmittel diente Kalk aus der nächsten Nachbarschaft.

In anderen Proben des Materials, die aus den Gasabzugs-Kanälen verschiedener Hohöfen entnommen waren, hat Verf. von 4 bis zu 30 Proc. Alkalien gefunden. Eine Prüfung auf Phosphorsäure war niemals ohne Erfolg; Schwefelsäure fand sich auch beständig und gewöhnlich in bedeutender Qualität. Das Material war grossentheils in kochendem Wasser lösbar, zuweilen lösten sich mehr als 60 Proc. auf. Es war stets in der Flamme des Löthrohrs leicht schmelzbar.

Diese Bemerkungen beziehen sich nur auf die Absätze aus Anthracit-Hohöfen. Verf. hat keine Erfahrung über die Zusammensetzung solcher Produkte aus Koks- oder Holzkohlenhohöfen. Eine Probe aus den Abzugskanälen eines Puddelofens ist nach der damit angestellten Analyse in Col. II. in der oben angeführten Tabelle mitgetheilt und eine solche aus einem Schweissofen in Col. III. Die beiden letzten Untersuchungen wurden von der Phönix-Eisen-Gesellschaft vorgenommen. Das in den Oefen verarbeitete Eisen war als phosphorhaltig bekannt. Als Brennmaterial wurden bituminöse Kohlen benutzt.

Die angegebenen Resultate zeigen, dass mehr oder weniger Phosphor aus dem Eisen beim Schmelz-, Puddel- und Schweissprocesse verflüchtigt wird. Da Kalkstein und Kohlen gewöhnlich sehr wenig davon enthalten, so muss der grösste Theil davon aus den Erzen und aus dem producirten Metall kommen. Die Analysen zeigen ferner, dass beim Hohofenprocess ein grosser Theil von Alkalien ausgeschieden wird. Sechszehn, achtzehn und selbst mehr als dreissig Procent davon zeigen die grossen Ablagerungen in den Abzugskanälen. Es ist bekannt, dass fast in allen Eisenerzen geringe Mengen Alkalien enthalten sind, aber gewöhnlich nicht so viel, um durch die sorgfältigste Analyse bestimmt zu werden. Und dasselbe mag mit noch mehr Recht von den Kalksteinen gesagt werden. Die Hauptquelle dafür wird also das Brennmaterial sein. Da die Quantität solcher Ablagerungen sehr bedeutend ist und in Zukunft auf einem Theile der Werke durch mehrere Aenderungen sich noch er-

höhen wird, so ist es von Belang, ihren praktischen oder ihren Handelswerth in Betracht zu ziehen. Gegenwärtig verursachen sie nur Unbequemlichkeiten, indem sie die Abzugskanäle verstopfen und mehr oder weniger nachtheilig auf die Winderhitzungsröhren und Dampfkessel einwirken und deshalb von Zeit zu Zeit entfernt werden müssen. Man wirft sie meist mit nur ganz wenigen Ausnahmen weg. Sie dürften aber mit Vortheil *zur Darstellung von Kali* zu verwenden und als *alkalireiche Düngemittel* weit werthvoller sein, als der gemahlene Gyps. Nach der angestellten Prüfung scheinen die Alkalien in der Regel als Sulfate, Silicate und Carbonate vorhanden zu sein, und nur wenig als Cyanverbindungen. Je näher am Ofen, um so gleichmässiger sind sie in ihrer Zusammensetzung.

Rinman[1]) hat über die Hohofengase von Dalkarlshytte interessante Untersuchungen angestellt. Zur Darstellung von 100 Ctr. Roheisen verwendet man daselbst 200,1 Ctr. Erze und 55,2 Ctr. Kalkstein, während die Windtemperatur 100° C. beträgt. Die Gasproben A, B und C wurden der Gicht entnommen, die D und E aber von 8 Fuss Tiefe beim Gaskanal für die Röstung und Winderwärmung. Diese Proben lieferten:

		A.	B.	C.	D.	E.	Durchschnitt.			
Kohlensäure	Vol.	13,9	15,0	14,5	15,6	15,1	14,8	Vol.	22,3	Gew.-Einheiten
Kohlenoxydgas	„	23,5	22,3	23,1	22,6	23,8	23,1	„	22,1	„
Wasserstoffgas	„	4,9	4,4	4,5	3,9	3,9	4,3	„	0,3	„
Grubengas . .	„	0,1	1,2	0,5	0,5	0,3	0,5	„	0,3	„
Stickstoff . .	„	57,6	57,1	56,9	57,4	56,9	57,3	„	55,0	„

Wasser Vol 1,3.

Die zwischen allen diesen Analysen herrschende Uebereinstimmung deutet zwei Umstände an: a) dass die Beschaffenheit der entweichenden Gase sehr regelmässig war, und b) dass das bei 8 Fuss Tiefe entnommene Gas nahezu dem aus der Gicht entweichenden gleich war. Jener Umstand erhöht den Werth der entnommenen Gasproben bedeutend, während dieser beweist, dass die Arbeit der Gase innerhalb der letzten 8 Fuss unter der Gicht hauptsächlich darin besteht, das Wasser aus den Kohlen zu entfernen und ihnen wie der Beschickung Wärme zuzuführen. Die Gastemperatur war an der Gicht im Mittel nur 66° C. Bemerkenswerth bleibt, dass die Wasserstoffmenge hier kleiner ist, als in vielen früher veröffentlichten Analysen von Holzofengasen. Man kann annehmen, dass ein Theil des von tieferen Theilen kommenden Wasserstoffs zur Reduktion behilflich ist, und dieser Annahme widersprechen keinesfalls die Berechnungen. Auch die Verhältnisse des Wrbna-Ofens zu Eisenerz scheinen dies zu bekräftigen. Das Verhältniss zwischen

1) Rinman, Berg- und hüttenm. Zeit. 1877 Nr. 11 p. 94.

der Kohlensäure und dem Kohlenoxydgas war zu Dalkarlshytte $\frac{222,}{22,1} = 1 = m.$

Der Kohlensäuregehalt des Kalksteins betrug auf 100 Gew.-Einheiten Roheisen 22,96 Einheiten und die zugeführte Luftmenge 326,69 Gew.-Einheiten oder 755 Cubikf. Luft von 0° bei 760 Millim. Barometerdruck in der Minute. Die Beschickung bestand aus Oxyden und Oxydoxydulen und zwar stimmten von 95 Einheiten Eisen 48,92 vom Oxyd und 46,08 vom Oxydoxydul. Die Schlacke enthielt: 54,75 Proc. Kieselsäure; 4,00 Proc. Thonerde; 33,55 Proc. Kalkerde; 4,05 Proc. Magnesia; 0,35 Proc. Manganoxydul und 3,10 Proc. Eisenoxydul. Die viele vom Kalkstein abgegebene Kohlensäure scheint sich zweifach haben äussern müssen. Die entweichenden Gase hätten im Verhältniss zum Oxyd mehr Kohlensäure enthalten und der Kohlenaufwand hätte ein grösserer wie z. B. zu Hasselfors sein müssen. Dies war aber nur theilweise der Fall. Wie bemerkt, war das Verhältniss zwischen Säure und Oxyd m = 1 (zu Hasselfors 0,992, im Wrbnaofen 0,918). Die Berechnung über die Wärmeverhältnisse zu Dalkarlshytte gibt dagegen m einen bedeutend höheren Werth oder ca. 1,5. Dies lässt sich wohl kaum anders als dadurch erklären, dass der durch Austreibung der Kohlensäure aus dem Kalkstein erzeugte grosse Wärmeverlust durch einen mindestens gleichen Wärmegewinn ersetzt wurde, der durch die chemische Verbindung der Kieselsäure mit dem Kalk hervorgerufen wurde. —

Ed. Belani[1]) führte Untersuchungen aus über die Brennbarkeit der Hohofengase. Bei der Herstellung von Bessemerroheisen ist stark erhitzter Wind nicht nur brennstoffsparend und regulirend, sondern auch als Mittel gesteigerter Reduktion der Kieselerde aus der Beschickung von grossem Werthe. Für alle Modificationen der Winderhitzungsapparate sind die abziehenden Ofengase der billigste und zugleich der beste Wärmeerzeuger. Bei Benutzung derselben werden nicht nur die Eisenbestandtheile der üblichen Röhren-Apparate geschont, sondern der Effekt ihrer guten Verbrennung ist ein sehr bedeutender und kann niemals durch die kurzflammigen Rostfeuer ersetzt werden. Bei verständiger Anlage von Regenerativapparaten reichen die Ofengase vollständig hin, die angestrebten hohen Temperaturen der Gebläseluft zu erzielen. Zum grössten Leidwesen eines jeden Betheiligten ist es aber eine allgemein bekannte Thatsache, dass die Gase von der Graueisenerzeugung, besonders aber von tiefgrauem Bessemerroheisen, nicht denjenigen Heizwerth besitzen, der z. B. das bei Weisseisen und Holzkohlenbetrieb fallende Gas so werthvoll macht. Das geringe Brennvermögen solcher Gase — das sich öfters bis zur absoluten Unbrennbarkeit (wo sie dann Wärme entführen) steigert, erhöht die Kosten für die Winder-

1) Ed. Belani, Oesterreich. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen 1876 XXIV p. 444; Chem. Centralbl. 1876 p. 729; Berg- und hüttenm. Zeit. 1876 Nr. 50 p. 432.

zeugung und Erhitzung in äusserst grossem Maasse. Die sogenannte „Noth- und Vorfeuer" unter den Kesseln und Windheizapparaten erreichen die Grösse normaler Rostfeuerungen und die Ziffer des jährlichen Kohlenverbrauches auf denselben eine abnorme Höhe. Es sind dies Thatsachen, die schon so manches Nachdenken und Lautwerden von Meinungen darüber veranlasst haben und die auch den Verf. veranlassen, nachstehende, durch lange Zeit fortgesetzte Untersuchungen zu veröffentlichen.

Es stand zu erwarten, dass man auf einem richtig eingeschlagenen Wege an der Hand der chemischen Analyse zu einer Erklärung dieser sonderbaren bisher noch nicht ergründeten Erscheinung gelangen müsse. Unter sorgfältiger Beobachtung der einzelnen Betriebsergebnisse und Erscheinungen wurden die gut brennbaren Gase der Holzkohlenhohöfen in Hieflau und die schlecht brennenden der Kokshohöfen in Schwechat mit einander verglichen. In beiden Hüttenwerken wird dieselbe Beschickung unter dem Zwecke dieser Untersuchungen äusserst günstigen Umständen verschmolzen. Die Hieflauer Hohöfen erzeugten zu der Zeit, als die Analysen gemacht wurden, weisses Puddeleisen (harte und weiche Flossen), eine Marke, bei deren Fabrikation mit Holzkohle die Gase erfahrungsmässig ohne jedes Vorfeuer mit ausgezeichnetem Effekte verbrennen. Die Schwechater Hohöfen tiefgraues Bessemerroheisen mit Koks und sehr schlecht brennbaren Gasen. In erster Reihe war es nöthig, die chemische Zusammensetzung beider Gasarten zu konstatiren.

a) Gase der Hohöfen in Hieflau. — Aus der langen Reihe der ausgeführten Analysen mit dem Absorptionsapparate von Orsat[1]) hebt der Verf. nur einzelne, dem gefallenen Produkte entsprechend heraus. Jede Analyse ist das Mittel aus drei auf einander folgenden Proben.

I. Harte Flossen (Weissstrahl). Ofengang rasch und gut. Gicht heiss. Schlacke nicht zu lang. Die Gase brannten sehr gut unter den Kesseln und Apparaten ohne jedes Vorfeuer.

II. Weiche Flossen (körniges Puddeleisen). Ofengang gut. Gicht sehr heiss. Schlacke lang, fett und dunkel. Gase brannten vorzüglich.

III. Mittelzeug (halb weich, halb hart). Ofengang sehr gut. Schlacke lang und dunkel. Die Gase brannten vorzüglich in den Apparaten. Die erste Probe nach erfolgtem Stürzen der Gichten. Das aspirirte Gas war schwach bläulichgrau getrübt, ebenso der Gichtrauch, wie man ihn bei Holzkohlenöfen zu sehen gewohnt ist.

I.	II.	III.
CO = 20 Proc.	CO = 23,5 Proc.	CH = 18—22
CO_2 = 12 „	CO_2 = 11,5 „	CO_2 = 15—11
N = 68 „	N = 66 „	N = 67—67

b) Gase der Hohöfen in Schwechat. — Der Verf. gibt einige charakteristische Gasanalysen der Hohöfen von Schwechat. Dieselben wurden theils durch Verbrennung, zum grössten Theile jedoch mit dem Orsat ausgeführt, da viele (später vorkommende) so rasch aufeinander

1) Vergl. Jahresbericht 1874 p. 1017; 1876 p. 1187.

folgten, dass man die Zeit zur direkten Gewichtsanalyse nicht gefunden hätte.

Gas-Analyse Nr. I. Die Gase brannten mittelmässig bei starkem Rostfeuer. Der Ofen trug guten Satz. Windtemperatur 380°. Ofengang rasch und gut. Eisen tiefgrau grobkörnig. Schlacke hell und trocken.

Nr. II. Behufs Erzeugung von hoch silicirtem Roheisen wurde längere Zeit ohne jeden Kalkzuschlag gearbeitet. Ofengang langsam und zähe. Schlacken lang und fett mit glasigen Kanten. Die Gase rauchten weniger als sonst und brannten besser.

Nr. III. Der Ofen hatte starkes Oberfeuer. Schlacke trocken. Gang unregelmässig. Eisen halb fein-, halb grobkörnig. Gase brannten mittelmässig, besser nach jedesmaligem Wasserschütten. Der Wassergehalt der Gase an den Kesseln betrug dann bis 5 Proc. In dieser Periode waren die Betriebsverhältnisse ungünstig. Schwache Windpressung, viel Klein-Koks, Eisen dickflüssig, tief grau. Schlacke sehr trocken. Ofengang langsam. Trotz dem hohen CO-Gehalte brannten die Gase nur bei starkem Rostfeuer.

I.	II.	III.	IV.
CO_2 = 10,05 Proc.	CO_2 = 9,6 Proc.	CO_2 = 6,1 Proc.	CO_2 = 5,5 Proc.
CO = 24,04 „	CO = 25,0 „	CO = 26,5 „	CO = 30,0 „
N = 65,18 „	N = 65,4 „	N = 67,4 „	N = 64,5 „
H = 0,73			

Die Farbe des aspirirten Hohofengases war milchig weiss bis zur Undurchsichtigkeit bei allen genommenen Gasproben. Dieses Gas gelangte jedoch von Staub und Wasser befreit zur Analyse. Ein Vergleich der Analysen der beiden Gassorten zeigt für die Gase der Kokshohöfen einen entschieden höheren Gehalt an brennbarem Gase, und trotzdem stehen diese Gase den minder günstig zusammengesetzten von Hiflau an Brennbarkeit weit nach. Die Analyse des Gases gibt somit keinen Grund zur Beurtheilung dieses eigenthümlichen Verhaltens. Es bleibt nur noch das Aussehen und die Farbe des Gases als Anhaltspunkt zur Darstellung eines entschieden vorhandenen Unterschiedes. Während das Gas der Holzkohlenöfen im Glasgasometer aspirirt durchsichtig und nur etwas bläulich getrübt erscheint, ist das Kokshohofengas von Graueisen bei höheren Kalkzuschlägen vollständig undurchsichtig und milchig weiss. Es brennt selbst beim schwächsten Drucke aus einer horizontalen Röhre nicht ohne vorgehaltene Flamme und dann mit rothvioletten Rändern. Aus einer nach abwärts gebogenen Röhre brennt es bei schwachem Drucke etwas constanter. Dabei scheint das spec. Gew. der Gase und seiner Verbrennungsprodukte Einfluss zu nehmen. Auf dieses Verhalten der Gase wäre bei Anlage von Hohofengasfeuerungen Rücksicht zu nehmen, um ein constantes Brennen zu erzielen. Solches undurchsichtiges Hohofengas im Glasgasometer über einer Oelschicht aspirirt, klärt sich bei ruhigem Stehen im Verlaufe von einer Stunde vollständig. An den Wänden des Gasometers hat sich zugleich etwas

feiner weisser Staub niedergeschlagen. Dieses vollkommen farblose geklärte Gas brannte unter jedem Drucke, aus beliebig grossem Ausströmungsquerschnitte mit constanter blauer Flamme ohne Vorfeuer sowohl aus dem horizontalen, wie nach aufwärts gekehrten, entschieden am besten jedoch aus dem nach abwärts gekehrten Rohre. Dieses geklärte Gas kommt dem besten Holzkohlenofengase nicht nur gleich, sondern es übertrifft dasselbe noch an Brennbarkeit. Dieses Verhalten kann durchaus nicht überraschen, wenn man bedenkt, dass es vermöge seiner Zusammensetzung, seines höheren CO-Gehaltes Anspruch auf eine gute Verbrennung machen darf. Der Grund der schlechten Brennbarkeit der nicht geklärten Ofengase ist somit nicht schwer zu finden, da er der einzige zu sein scheint — es ist der Körper, der dem sonst farblosen Gase die milchig weisse Färbung gibt — der feine, äusserst leichte weisse Staub, der sich beim ruhigen Stehen an den Wänden und der Flüssigkeitsoberfläche des Gasometers niederschlägt.

Ehe der Verf. den Ursprung und die Natur dieses Staubes erörtert, führt er einige Versuche an, die auf synthetischem Wege die Wirkungen des Staubes auf die Brennbarkeit des Gases darthun sollen. Es war anzunehmen, dass ein dem Gase beigemischter fein vertheilter fester Körper in doppelter Weise die Brennbarkeit desselben influirt, und zwar kann derselbe in erster Reihe verdünnend, bei der Verbrennung aber Wärme absorbirend wirken. Da es bei dem durch Stickstoff und Kohlensäure ohnehin sehr verdünnten Kohlenoxydgehalte der Hohofengase hauptsächlich darauf ankommt, dieselben gehörig vorzuwärmen, bevor sie zur Verbrennung gelangen, so ist es einleuchtend, dass ein Entzug von Wärme, wie er durch stattfindende Erwärmung des suspendirten Staubes hervorgerufen wird, von den nachtheiligsten Folgen für die Verbrennung und Wärmeentwickelung begleitet sein muss. Je mehr solchen Staubes die Gase führen, desto verdünnter werden sie, desto mehr Wärme wird ihnen entzogen. Um dies zu constatiren, wurden nachstehende Versuche ausgeführt. Gewöhnliches Leuchtgas wurde mit zunehmenden Staubmengen gemischt und im Bunsenbrenner verbrannt. Der Effekt wurde so controlirt, dass in einer Platinschale in einer gewissen Zeit Wasser von 12° C. auf 100° C. erwärmt wurde. Die Zeitdifferenz der Erwärmungsdauer bildet den Maassstab für die Einwirkung des Flugstaubes auf das Heizvermögen des Gases. Als Staub wurde ein äusserst feines basisches Schlackenpulver (aus besonderen Gründen, wie später gezeigt wird) verwendet. Das Gas wurde gemessen, passirte eine Schüttelflasche mit dem gewogenen Staube und kam im Bunsen'schen Brenner zur Verbrennung. Flamme und Schale waren gegen jeden Luftzug geschützt und alle Vorsicht gebraucht, um unter gleichartigen Verhältnissen zu arbeiten.

I. Versuch. Leuchtgas ohne jede Staubbeimischung brachte 70 Kubikcent. destillirtes Wasser von 12° C. auf 100° C. in 76,9 Sec. (Mittel aus drei Versuchen).

II. Versuch. Leuchtgas mit 0,006 Grm. Staub per Lit. brachte dieselbe Wirkung hervor in 91,6 Sec. (Mittel aus drei Versuchen).

III. Versuch. Leuchtgas mit 0,009 Grm. Staub per Lit. brachte dieselbe Wirkung hervor in 105 Sec. (Mittel aus drei Versuchen).

Die Differenz zwischen I. und II. = 12 Sec. und zwischen I. und III. = 25,4 Sec. Die Flamme des staubfreien Gases war blau, des staubführenden roth gefärbt. Aus diesen einfachen Versuchen ersieht man die Wärme absorbirende Wirkung des beigemengten Staubes sehr deutlich.

Um diese Versuche mit Hohofengas statt Leuchtgas durchzuführen, mangelte es an den nöthigen Apparaten und hat der Verf. sich dabei blos auf folgenden Versuch beschränken müssen. Schlecht brennendes Hohofengas wurde im Gasbehälter auf gewöhnliche Art geklärt, es brannte sodann gut mit reiner blauer Flamme. In der Schüttelflasche mit basischem Schlackenpulver gemengt, zeigte es sich weiss getrübt und brannte schlecht mit allen Eigenschaften des nicht geklärten Ofengases. Nach den Resultaten aller dieser Versuche kann kaum noch ein Zweifel über die Wirkung des Staubes im Hohofengase obwalten, und es bliebe somit nur die Frage offen, was dieser Staub ist und woher er kommt.

Nach allen Beobachtungen, die der Verf. gemacht hat, kann man annehmen, dass der Staub, den die Ofengase führen, zweierlei Art ist. Der eine schlägt sich vermöge seines grösseren spec. Gew. in den Gasleitungen und Feuerkanälen nieder und hält es nicht schwer, denselben bei hinreichend grossem Querschnitte und Länge der Leitung unschädlich für die Verbrennung der Gase zu machen. Die zweite Art des mitgerissenen Staubes ist diejenige, welche an der Gicht des Ofens und den Essen mit dem Gase entweicht und ihm die weisse Färbung gibt. Bei der äusserst feinen Vertheilung dieses Staubes ist es mit den heute gebräuchlichen Mitteln ganz unmöglich, denselben zu beseitigen. Behufs seiner Analyse hat der Verf. viele Versuche gemacht, seiner habhaft zu werden, allein hartnäckig entzog er sich dem Auffangen und nur am trockenen Gasfilter war es möglich, eine kleine Quantität desselben zu erhalten. Dies ist auch der Grund, warum eine procentische Bestimmung dieser Staubmenge im Glase unterbleiben musste. Weder das Durchleiten durch Wasser, noch durch Salzsäure und andere Flüssigkeiten, selbst durch eine lange Reihe von Waschflaschen war im Stande, das Gas davon zu befreien. Der Staub blieb im Innenraume der Gasblasen suspendirt; passirte so die Flüssigkeit mit denselben und stieg beim Platzen der Blasen wieder mit in die Höhe. Zu einer Gewichtsanalyse war die aufgefangene Quantität zu klein; die qualitative Zusammensetzung war folgende: Kieselerde, Kalkerde, Magnesia, Thonerde, Ferrocyankalium, Eisenoxyd, Schwefel, Alkalien, Spuren von Ammoniak und Kohlensäure. Der ziemlich voluminöse Niederschlag von Alkaliplatinchlorid entwickelte mit Aetzkali nachweisbare Spuren von Ammoniak. Bei der grossen Menge von Salzen, die sich in den Gasröhren der Schwechater Hütte niederschlagen, darf der Gehalt daran in dem Staube nicht auffallen. Der Ammoniak- und Cyangehalt

in diesen Gasen ist besonders zu manchen Zeiten ein sehr bedeutender. Die weissen Gicht- und Essenbeschläge, die ebenfalls diesem alkalischen Rauche ihre Entstehung danken, haben durch die Atmosphäre bereits Umwandlungen erfahren, wie ihr Gehalt an Kohlensäure und Schwefelsäure beweist. Hieran knüpft der Verf. noch die Erwähnung einer Erscheinung, die er beim Ausführen seiner Gasuntersuchungen vielfach zu beobachten Gelegenheit hatte. Beim besten Ofengange zeigte die Gasanalyse öfters unerklärlich geringe Mengen von Kohlensäure. Nach einiger Zeit hatte der Verf. beobachtet, dass die stets mit einer bedeutenden Ammoniakbildung, die sowohl an der Gicht als in den Gasleitungen wahrnehmbar war, zusammenhing. Zugleich rauchte auch das Gas stärker und brannte schlecht in den Feuerungen.

Ein Versuch, wobei der Verf. klares, von Staub befreites Hohofengas mit Ammoniak in einem Ballon zusammenführte, klärte diese Erscheinung auf. Sofort beim Zusammentreffen der beiden Gase bildeten sich die weissen Nebel von kohlensaurem Ammoniaksalze und das Brennvermögen sank tief herunter. Hohofengas mit 9 Proc. Kohlensäure mit überschüssigem Ammongase zusammengeführt, zeigte im Orsat-Apparate nur noch 2,5 Proc. derselben. Man kann daraus ersehen, wie bei Gasanalysen oft falsche Resultate erzielt werden, herbeigeführt durch Vorgänge, die sich unter gewöhnlichen Umständen jeder Beobachtung entziehen.

Wie diese grossen Mengen freien Ammoniaks entstehen, dürfte etwas schwer zu erklären sein. Die Schwechater Oefen erzeugen zwar sehr bedeutende Mengen Cyan und cyansaure Alkalien, die wohl eine Umsetzung in Ammoniak erfahren könnten. So gibt z. B. der Röhrenstaub aus der ersten Hälfte der Gasleitung 9,24 Proc. Berliner Blau. Die Analyse dieses Röhrenstaubes zeigt unlöslich in Wasser:

Eisenoxyd . .	14,30 Proc.	Kieselerde	8,36 Proc.
Kohle . . .	5,20 „	Thonerde	5,12 „
Schwefelcalcium	17,02 „		

Löslich in Wasser:

schwefelsaures Kali 23,70 Proc.; kohlensaures Kali 13,30 Proc.;
Kaliumeisencyanid 11,80 Proc.

Da es bei Verwendung von Koks nicht anzunehmen ist, dass die manchmal sehr grossen Quantitäten Ammoniak das Produkt einer Destillation sind, so liesse sich vielleicht für die Erklärung dieser Erscheinung noch Folgendes muthmaassen: Versuche haben ergeben, dass, wenn man Stickstoff oder Feuergas über Kalk bei Gegenwart von Kohle und etwas Wasserdampf in einer gewissen Temperatur, die etwas weniger über Rothglut liegt, leitet, sich bedeutende Mengen Ammon entwickeln. Ein Zusammentreffen solcher Faktoren sei im Hohofen leicht möglich und vielleicht die Quelle dieser spontan auftretenden Ammoniakentwickelungen [1]). Der Röhrenstaub der Schwechater Oefen hält manch-

1) Der Verf. hat hier offenbar die H. Fleck'schen Vorschläge der Ammoniakbildung im Sinne (vergl. Jahresbericht 1861 p. 200; 1875 p. 470). D. Red.

mal so viel freies Ammoniak, dass eine damit gefüllte offene Kiste nach 4 Wochen langem Stehen beim Umrühren noch so bedeutende Mengen desselben enthielt, dass es die Augen bis zum Thränen reizte.

J. Wolters[1]) veröffentlichte Studien über die Darstellung eines weissen Roheisens für Sehne aus oolithischen Erzen. Die schöne Arbeit, über welche E. Dürre in Aachen ein ausführliches Referat geliefert, eignet sich leider nicht zur auszugsweisen Wiedergabe und müssen wir auf die Originalarbeit verweisen.

J. H. Johnson[2]) nahm für J. Cahen in Paris (in England) ein Patent auf die Gewinnung des Eisens aus den Kiesabbränden[3]). Die Abbrände werden mit Theer, Torf und Kalkstein innig gemengt zu Klumpen geformt und in Hohöfen ausgeschmolzen. Das erhaltene Eisen sei sehr rein, denn den Schwefel der Abbrände binde der Kalk, und der Torf trage zur Bildung von Phosphorwasserstoff bei, der sich verflüchtige.

E. Riley[4]) bringt eine Notiz über Chrom-Roheisen. Eine Probe von Roheisen, welches in Australien bereitet war, erwies sich ausserordentlich hart. Das Erz, welches zu seiner Darstellung gedient hatte, war von 6 oder 7 Chemikern untersucht worden, aber Alle, mit Ausnahme eines einzigen, hatten die Gegenwart von Chrom in dem Erze übersehen. Das Eisen selbst enthielt 6—7 Proc. Chrom, ausserdem noch 4,3 Proc. Kohlenstoff, etwa 1 Proc. Silicium, 0,1 bis 0,2 Schwefel, 88,3 Proc. Eisen und etwas Mangan. Eine Untersuchung ergab, dass das Chrom im Roheisen dieselbe Rolle spielen kann wie Mangan, aber andere Versuche, um festzustellen, ob dieses Chromeisen an Stelle des Spiegeleisens beim Bessemerprocesse angewendet werden könne, gaben ungenügende Resultate, indem der erhaltene Stahl unter dem Hammer brach. — Die Tasmanische Eisengesellschaft[5]) stellt dieses chromreiche Roheisen von folgender Zusammensetzung her:

Kohlenstoff .	4,200	4,418
Silicium . .	0,976	1,516
Schwefel . .	0,207	0,098
Phosphor .	0,055	—
Chrom . .	6,287	7,050
Eisen . .	88,343	86,500
Mangan . .	—	0,135
Kupfer . .	Spr.	Spr.

Das Eisen gleicht dem Spiegeleisen, ist sehr strengflüssig und kann nur in geringen Mengen bei der Darstellung von Schmiedeeisen zuge-

1) J. Wolters, Dingl. Journ. CCXXII p. 329, 449 und 539; Berg- und hüttenm. Zeit. 1876 Nr. 52 p. 447.

2) J. H. Johnson, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 415; Dingl. Journ. CCXXV p. 210.

3) Jahresbericht 1874 p. 68; 1875 p. 22.

4) E. Riley, Chemic. News 1877 XXXV Nr. 904 p. 122; Chem. Centralblatt 1877 p. 329.

5) Iron 1877 Vol. IX Nr. 209; Berg- und hüttenm. Zeit. 1877 Nr. 12 p. 103.

setzt werden. Das Chromoxyd macht die Schlacken dickflüssig und beeinträchtigt das Schweissen. Eine gewisse Menge Chrom bleibt im Eisen, aber über die Wirkung desselben ist noch nichts Bestimmtes bekannt. Jedenfalls ist obiges Roheisen eine billige Quelle für die Darstellung des Chroms.

Siegfried Stein[1]) berichtet über die Entfernung von Phosphor aus Eisen und aus Stahl. Der Phosphor wird nach seinen Versuchen entfernt durch Einwirkung von Cyanammonium. Dessen Darstellung und Benutzung für den Puddelprocess und für das Gussstahlschmelzen wurde von ihm erklärt; ebenso die Hervorrufung dieses Gases im Hohofen durch Bildung von Cyantitan oder von Cyankalium, deren Zersetzung durch überhitzten Wasserdampf oder durch Kohlenwasserstoffe, in Folge dessen sich Ammoniak und Blausäure bilden. Es entstehe aus diesen mit oder ohne den Stickstoff der eingeblasenen atmosphärischen Luft in Gegenwart der glühenden Koks das erstrebte Cyanammonium. Letzteres verbinde sich mit dem Phosphor zu flüchtigen Verbindungen. Diese seien vielleicht Phosphorstickstoff oder Phosphorkohlenstoff oder Phosphorcyanammonium. Es hat sich bei den bisherigen Untersuchungen kein Phosphorwasserstoff gezeigt. Phosphorcyan könne es auch wohl sein, da dieser flüchtig ist. Die von den giftigen Wirkungen dieser Gase drohende Gefahr wurde nach vielen vergebenen Versuchen durch die Athmungsapparate der Herren L. v. Bremen und Co. in Kiel beseitigt, deren Benutzung in chemischen Fabriken und Laboratorien, wo mit giftigen Stoffen gearbeitet wird, dann aber auch auf Hüttenwerken bei Arbeiten an Gasapparaten manches Menschenleben erhalten würde. — Stein's Verfahren zur Entfernung von Phosphor aus Roheisen etc. mittelst Cyanammonium[2]) ist bisher nur im Kleinen geprüft worden, über seinen Werth könne man sich daher vorderhand nicht aussprechen.

P. de Wilde und Gillieaux[3]) liessen sich (in Frankreich) ein Verfahren des Reinigens des Eisens (und Stahls) patentiren, welches auf der Anwendung des Kryoliths beruht, den man zu dem geschmolzenen Metalle setzt. Es werden dadurch Silicium, Schwefel und Phosphor vollständig entfernt. Zum Raffiniren des Roheisens wendet Haythorne[4]) nach einem engl. Patente ein Gemenge von Braunstein, Zinnoxyd, Zinkoxyd oder Bleioxyd, Salpeter oder Aetzkalk und Ziegelmehl an.

---

1) Sitzung der niederrhein. Gesellschaft für Natur- u. Heilkunde in Bonn (vom 8. Januar 1877).

2) Wochenschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1877 Nr. 32; Berg- und hüttenm. Zeit. 1877 Nr. 37 p. 324.

3) P. de Wilde und Gillieaux, Bullet. de la soc. chim. 1876 XXVI Nr. 8 et 9 p. 432.

4) Haythorne, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 725; Dingl. Journ. CCXXIV p. 551.

III. *Eisengiesserei, Veredelung von Eisenobjekten.*

A. Ledebur[1]) theilt das Ergebniss seiner Arbeiten über Hartguss[2]) mit. Betrachtet man, sagt der Verf., das Gusseisen als ein Gemisch verschiedener Verbindungen und Lösungen nach Analogie der Legirungen, so sei es möglich, dass dasselbe beim Erstarren ein der Saigerung der Legirungen ähnliches Verhalten zeige, folglich eine abweichende Zusammensetzung an den nach dem Giessen langsamer und rascher erkaltenden Stellen. Für solche Untersuchungen besonders geeignet sei der Hartguss, bei dessen Herstellung ein Theil des flüssigen Gusseisens durch schnelle Wärmeableitung an bestimmten Stellen absichtlich rascher zum Erstarren gebracht wird, als die andere. Karsten führt schon an, dass in allen Gussstücken der totale Kohlenstoffgehalt nach dem innern, langsamer erkaltenden Kerne abnehme, während der Gehalt an Graphit zunehme, dass in gleicher Weise bei Hartgüssen der innere graue Theil ärmer sei in Bezug auf Gesammtkohlenstoffgehalt als die weisse Rinde. An sonstigen Untersuchungen über diesen Gegenstand ist dem Verf. nur eine Untersuchung von G. J. Snelus[3]) bekannt geworden, deren Ergebniss aber merkwürdiger Weise weder Karsten's noch seinen eigenen Ermittelungen entspricht. Dem Verf. lagen zur Untersuchung zwei Hartgussstücke vor. Das *eine* war ein Bruchstück eines Panzers für die Küstenbefestigung, von Gruson in Buckau gegossen. Dasselbe war 150 Millim. stark, die Härtung betrug 60 Millim., der übrige Theil zeigte eine ähnliche Färbung mit Textur wie graues Holzkohleneisen von garem Gange. Das *andere* Stück war ein Bruchstück eines gusseisernen Laufrades von der Königin-Marienhütte. Die Stärke desselben war 55 Millim., die Härtung betrug 15 Millim., der übrige Theil zeigte halbirte Bruchfläche mit deutlich erkennbarem weissen Grunde. Die Untersuchung ergab

a) bei dem Panzerstücke:

	weisser Theil	grauer Theil
Kohlenstoff, total .	3,31	3,03
Silicium	0,26	0,70
Schwefel	Sp.	0,08
Phosphor	Sp.	—
Kupfer	0,08	Sp.
Kobalt	Sp.	Sp.
Arsen	Sp.	—
Mangan	1,03	1,08
Eisen	93,57	94,98
	98,25	99,87

1) A. Ledebur, Berg- und hüttenm. Zeit. 1877 Nr. 33 p. 278.
2) Vergl. Jahresbericht 1870 p. 22; 1871 p. 33.
3) Jahresbericht 1871 p. 8 (siehe auch Percy-Wedding, Eisenhüttenkunde, 2. Abtheil. p. 790).

β) bei dem Laufrade:

	weisser	grauer
	Theil	
Kohlenstoff, total .	3,27	3,06
Silicium	0,91	1,01
Schwefel	0,03	0,03
Phosphor	—	—
Kupfer	Sp.	Sp.
Mangan	1,64	1,01
Eisen	94,24	94,86
	100,09	99,97

Beide Untersuchungen bestätigen hinsichtlich des Kohlenstoffgehalts Karsten's Angabe. Umgekehrt wie der Kohlenstoffgehalt aber verhält sich der Siliciumgehalt des Eisens; es ist bekannt, dass Kohlenstoff und Silicium sich gegenseitig im Eisen vertreten, dass ein Siliciumgehalt Graphitbildung veranlasst und darum ein beträchtlicher Siliciumgehalt im weissen Theile des Gussstückes undenkbar sein würde. Aus den abweichenden Schmelzpunkten siliciumarmen Holzkohlenroheisens und siliciumreichen Koksroheisens lässt sich mit einiger Wahrscheinlichkeit der Schluss ziehen, dass ein Siliciumgehalt den Schmelzpunkt erniedrige, was mit obigen Ermittelungen im Einklange stehen würde. Während Karsten den grösseren Kohlenstoffgehalt der Rinde einer Wanderung des Kohlenstoffs zuschrieb, hervorgerufen durch das Bestreben, sich auszuscheiden, dürfte man jetzt in der Substitution eines Theils Kohle durch Silicium und in dem niedrigern Schmelzpunkte des siliciumhaltigern Eisens den alleinigen Grund für die Anhäufung der Kohle nach dem Rande, des Siliciums nach der Mitte des Gussstücks hin zu suchen haben.

Auffallend ist der Umstand, dass der Mangangehalt nur bei einer der beiden Eisensorten im weissen Theile sich vermehrt hat, in der andern gleich stark im weissen wie im grauen Theile vertreten ist. Nach des Verf's. Dafürhalten müsste der Mangangehalt, welcher im Allgemeinen den Schmelzpunkt erhöht, nach der Aussenfläche hin zunehmen; doch bleibe hier immerhin unentschieden, ob nicht zwischen Mangan und Silicium, Schwefel oder Phosphor leichterschmelzbare Verbindungen sich bilden können, welche dann erst in dem später erkaltenden Theile des Gussstücks erstarren. Der Schwefel- und Phosphorgehalt der beiden Proben war zu unbeträchtlich, um zuverlässige Schlüsse auf das Verhalten dieser Körper ziehen zu können. Kupfer und Arsen, welches letztere in dem weissen Theile des Panzerstücks in sehr deutlichen Mengen gefunden wurde, scheinen sich in dem zuerst erstarrenden Theile anzuhäufen; doch beruht diese Annahme bei den geringen Mengen beider Körper auf einer immerhin nicht ganz zuverlässigen Schätzung. Ein noch deutlicheres Bild über das Verhalten der Bestandtheile des Roheisens beim Erstarren würde man erhalten, wenn man ein stärkeres Gussstück, z. B. ein Bruchstück einer Hartgusswalze und wenn möglich mit reicherem Mangangehalte, einer gleichen Unter-

suchung unterzöge. Ein solches stand dem Verf. für jetzt nicht zu Gebote. —

A. Ledebur[1]) führte ferner Untersuchungen aus über die Widerstandsfähigkeit des Eisens gegen Säuren. Die Kenntniss dieser Widerstandsfähigkeit ist von Belang, wo das Eisen technischen Zwecken dienen soll, bei denen es mit freien Säuren in Berührung kommt, also vorzugsweise in solchen Fällen, wo dasselbe zu Kesseln, Pfannen und dergleichen für chemische Fabriken, Goldscheide-Anstalten etc. benutzt wird. Es ist zwar bekannt, dass ein Gehalt an gebundener Kohle im Allgemeinen die Widerstandsfähigkeit des Eisens gegen chemische Einflüsse erhöht; um jedoch ein bestimmtes Bild hiervon zu erhalten, hat der Verf. aus verschiedenen Eisensorten Würfel von gleicher Grösse angefertigt, gewogen, mittelst eines Hanffadens in ganz verdünnter Schwefelsäure (spec. Gew. 1,05) frei eingehängt und deren Einwirkung 65 Stunden hindurch ausgesetzt. Dann wurden sie herausgenommen, in reinem Wasser abgespült, getrocknet und abermals gewogen.

Die Gewichtsabnahme betrug

bei Spiegeleisen aus Troisdorf (Friedrich-Wilhelmshütte) . . .	14,15	Proc.
bei weissem grellen Roheisen von Ilsenburg (bei stark übersetztem Gange erblasen)	19,70	„
bei tiefgrauem Koks-Roheisen von der Mathildenhütte bei Harzburg	27,59	„
bei garem Holzkohlen-Roheisen von Ilsenburg	37,70	„
bei englischem Gussstahl (Werkzeugstahl), ungehärtet	66,50	„
bei Schmiedeeisen	88,60	„

Im Allgemeinen bestätigt das Ergebniss der Prüfung die eben mitgetheilte Regel. Auffallend kann es vielleicht erscheinen, dass das tiefgraue siliciumreiche Mathildenhütter Eisen eine grössere Widerstandsfähigkeit zeigte, als das jedenfalls reinere, durch seine Festigkeit sich eines guten Rufes erfreuende graue Ilsenburger Eisen. Da jedoch gerade der Gehalt an reinem körnigen Eisen, wie wir es am vollkommensten im Schmiedeeisen auftreten sehen, die Festigkeit und Zähigkeit einer Eisensorte bedingt, daneben aber, wie aus obiger Untersuchung hervorgeht, offenbar die Widerstandsfähigkeit derselben gegen Säuren vermindert, so dürfte ein Hinweis auf diese Thatsache genügen, jene Erscheinung zu erklären. Selbst Verbindungen des Eisens und Mangans mit Silicium, Schwefel, Phosphor, wie sie vorherrschend im Koks-Roheisen auftreten und dessen Festigkeit verringern, dürften weniger rasch durch Säuren angegriffen werden, als jenes reine Eisen. Es kommt also bei dem Gusse von Gussstücken, welche derartigen Einflüssen ausgesetzt sind, darauf an, eine Eisensorte zu wählen oder durch Gattirung herzustellen, welche gebundene Kohle in solchem Maasse enthält, als irgend thunlich ist, ohne dass die Sprödigkeit allzu sehr gesteigert wird. Hierzu eignen sich nun vorzugsweise manganhaltige Roheisensorten, weil ein

1) A. Ledebur, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1877 Nr. 33 p. 280; Deutsche Industriezeitung 1877 p. 354.

Mangangehalt die Eigenschaft des Eisens erhöht, auch bei langsamer Abkühlung Kohlenstoff in gebundener Form zurückzuhalten. Bei dem Gusse flacher Pfannen dürfte selbst die Anwendung einer eisernen Gussschale für die innere Seite statt des Lehmkerns nicht unausführbar sein und die Widerstandsfähigkeit des Abgusses beträchtlich erhöhen.

Durch diese Untersuchung wurde der Verf. auf eine Erscheinung geführt, welche noch wenig Beachtung gefunden hat. Wenn man gusseiserne Gefässe betrachtet, welche längere Zeit der Einwirkung von Säuren ausgesetzt waren, so findet man nicht selten an der Innenfläche derselben eine Anzahl durch die Säure eingefressener scharf umgrenzter, nussgrosser Löcher, welche die weitere Benutzung unmöglich machten, während das Gefäss im Uebrigen noch wenig angegriffen war. Diese Erscheinung hat der Verf. bei den Sulfatpfannen der Sodafabriken und auch bei eisernen Affinirkesseln beobachtet, in welchen durch Behandlung mit Schwefelsäure goldhaltiges Silber geschieden wird. Eine mechanische Einwirkung kommt hierbei ausser Frage; auch sind jene Löcher nicht etwa durch den Umstand entstanden, dass hier beim Putzen des Abgusses die Gusshaut mehr entfernt war, als an anderen Stellen. Die einzige Erklärung für die Entstehung der Löcher ist die, dass an diesen Stellen Anhäufungen jener körnigen Grundmasse aller Sorten Handelseisen stattgefunden haben, welche rascher als das übrige Eisen gelöst wurden. Dem Giessereitechniker wird diese Erklärung nichts Auffallendes bieten; er weiss sehr wohl, dass ein gegossenes Stück Eisen nicht selten beim Drehen genau abgegrenzte Stellen zeigt, welche durch Härte oder durch Weichheit sich vor dem übrigen Eisen auszeichnen, also den Beweis liefern, dass sich innerhalb einer an und für sich ziemlich gleichartigen Masse abweichend zusammengesetzte Körper in grösseren Anhäufungen abgesondert haben. Eine harte Stelle deutet auf das Vorhandensein einer grösseren Menge gebundenen Kohlenstoffes, eine weiche auf die erwähnte Ansammlung reinen Eisens innerhalb des härteren Eisens mit gebundenem Kohlenstoff. Das Vorkommen harter Stellen kann durch Gattirung verschiedener Eisensorten, insbesondere weissen Eisens mit grauem, durch Einwirkung von Gebläsewind auf schmelzende Stücke Gusseisen, wodurch ein Feinen derselben bewirkt wird, durch plötzlichen Rohgang im Hohofen bei direktem Gusse aus demselben hervorgerufen werden; jene Anhäufung weichern körnigen Eisens scheint vorzugsweise dann häufig zu sein, wenn eine grössere Menge geschmolzenen und überhitzten Gusseisens in einem Sammelgefässe (Giesspfanne) unter Umrühren der zum Giessen erforderlichen Abkühlung ausgesetzt wird.

Ein zweiter, noch interessanterer Fall ist folgender: Auf einer Grube des Zwickauer Kohlenreviers (Wilhelmsschacht) zeigte sich der Dampfcylinder, nachdem er längere Jahre gedient hatte, an der Innenfläche bedeckt mit rundlichen Löchern bis zu Haselnussgrösse. Auf den ersten Blick vermuthete man, dass diese Löcher Gas- oder Luftblasen seien, welche, beim Giessen entstanden, entweder schon beim Ausdrehen

sichtbar geworden und mit Hartblei zugegossen seien, wie es allerdings mit einzelnen solcher Luftblasen in den Eisengiessereien bisweilen geschieht, oder auch, dass die vorhandenen Löcher erst beim Ausschleifen durch den Kolben bemerkbar geworden seien. In beiden Fällen würde der Lieferant billiger Weise für den Schaden verantwortlich gewesen sein. Man überreichte dem Verf. ein Stück des Cylinders zur Begutachtung. Er konnte indessen nach sorgfältiger Erwägung keine der beiden angegebenen Entstehungsursachen für wahrscheinlich halten. Luft- und Gasblasen steigen beim Giessen empor und häufen sich nach dem oben befindlichen Theile der Gussform an, sind in keinem Falle so gleichmässig an der Innenfläche derselben vertheilt, wie es hier der Fall war, und ein so massenhaftes Vorkommen würde von vornherein nicht allein den Cylinder völlig untauglich für die Verarbeitung gemacht, sondern auch in dem Innern der Wandstärke ein zellenartiges Gefüge hervorgerufen haben; wie sich aber beim Zerschlagen ergab, war das Gefüge sowohl in der Mitte der Wandstärke als auch an der Aussenfläche des Cylinders völlig dicht und jene Löcher nur an der Innenfläche desselben bemerkbar. Drusenräume aber, in Folge der Schwindung entstanden, finden sich erst recht nur an einzelnen bestimmten Theilen der Gussform und sind durch ihre krystallinische Innenfläche sofort erkennbar. Als einzig wahrscheinliche Annahme blieb eine chemische Einwirkung auf das Gusseisen übrig, hervorgerufen durch Anwendung saurer Wässer zur Dampferzeugung. Diese Muthmaassung wurde noch wahrscheinlicher durch die Beschaffenheit des Gusseisens an der Innenseite der Löcher; es war weich, schwarz, zerreiblich, wie Gusseisen, welches längere Zeit der Einwirkung verdünnter Säure ausgesetzt gewesen ist. Es liess sich deshalb mit grösster Wahrscheinlichkeit annehmen, dass hier ein ganz analoger Fall vorlag als bei dem oben beschriebenen Einfressen von Löchern in gusseiserne Gefässe zu chemischen Zwecken. —

Fr. Simons[1]) (in Berlin) erörtert die Prüfung von Eisen und Stahl durch Aetzen, welche für die Eisentechnik von hoher Bedeutung ist. Denn wenn man auch schon aus dem Aussehen der Bruchfläche Schlüsse auf die Qualität der Eisensorten machen kann, so sind diese doch nicht hinreichend maassgebend; Eisensorten, welche im Bruch nichts zu wünschen übrig lassen, können im geätzten Zustande sich als sehr schlecht erweisen. Besonders leicht lässt sich durch Aetzen von Eisen- und Stahlprofilen beurtheilen, ob das Arbeitsverfahren bei der Herstellung eines bestimmten Hüttenfabrikats, z. B. einer Schiene oder eines Winkeleisens, ein gutes oder ein schlechtes war. Beim Aetzen sei die Hauptsache eine gute Aetzflüssigkeit, da von deren Wirksamkeit fast ausschliesslich ein gutes Resultat abhängt. Die Aetzflüssigkeiten sind stets Säuren in mehr oder minder concentrirtem Zustande. Die geätzte Oberfläche eines guten Eisen- oder Stahlstückes soll keine Ein-

---

1) Fr. Simons, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1877 Nr. 36 p. 305; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 373.

fressungen zeigen, sondern nur, wo Schweissnähte vorhanden sind, diese durch dunklere, resp. hellere Schattirungen angeben. Einfressungen dürfen nur da auftreten, wo schlechte Stellen im Metallstück sind; sonst treten jene auch bei einem guten Stück, und zwar dann auf der ganzen Oberfläche, nur auf, wenn die angewendete Aetzflüssigkeit zu stark war oder aber auch, wenn man die Aetzung zu lange vorgenommen hat. Die Aetzung fällt um so schöner aus, je langsamer die Aetzsäure wirkt; um indessen die ganze Operation nicht zu sehr in die Länge zu ziehen, darf man mit dem Verdünnen der Aetzflüssigkeit auch nicht zu weit gehen.

Königswasser (1 Thl. rauchende Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,512 und 3 Thle. concentrirte Salzsäure vom specif. Gewicht 1,124) erwies sich zum Aetzen als unbrauchbar, da es viel zu schnell, zu energisch wirkt. Schöne Aetzfiguren kamen bei Simon's Versuchen nicht zum Vorschein, sondern nur mehr oder minder tiefe Einfressungen, die sich bei weichen Eisensorten schon nach 10 bis 15 Minuten, bei harten etwa $^1/_4$ Stunde später zeigten. Auch ist das Operiren mit Königswasser kein angenehmes, besonders wenn es sich, wie hier beim Aetzen, nicht vermeiden lässt, dass man eine gute Portion der Stickoxydgase einathmen muss. Concentrirte Salzsäure vom specif. Gewicht 1,124, wirkte ebenfalls zu rasch, indessen doch nicht in dem Maasse wie das Königswasser. Es zeigten sich auch hier Anfangs schwache Aetzfiguren, die aber bald durch das tiefere Einfressen der Säure zerstört wurden. Man mag diese Aetzflüssigkeit dann anwenden, wenn es sich nur darum handelt, durch das Aetzen nachzuweisen, ob man Eisen oder Stahl vor sich hat. Dagegen lieferte concentrirte Salzsäure vom specif. Gewicht 1,124, mit Wasser in dem Verhältniss 1 : 1 verdünnt (specif. Gewicht der Mischung 1,062), befriedigende Resultate[1]). Auch das weichste Eisen konnte mehrere Stunden (6 bis 10) in ihr verweilen, ohne dass Einfressungen, natürlich mit Ausnahme an den schlechten Stellen, eingetreten wären. Die Aetzfiguren erschienen zwar langsam, aber sehr schön. Zum Aetzen von Stahl waren 20 bis 24 Stunden nöthig, je nach der Härte desselben.

Beim Aetzen hat Simons zwei verschiedene Methoden angewendet. *α*) Die blanken (und ebenen) Flächen der betreffenden Eisen- und Stahlprofile wurden mit einem 1 Cubikcentim. hohen Wachsrand umgeben und dann bis zur Höhe desselben mit der betreffenden Aetzflüssigkeit begossen. Nach $^1/_4$ Stunde wurde die Säure abgeschüttet, die Aetzfläche von dem etwa ausgeschiedenen Kohlenstoff durch Behandlung mit schwach ammoniakalischem Wasser und einer Bürste befreit und dann wieder mit Säure begossen. Diese Operation wurde jede Viertelstunde wiederholt, und zwar so lange, bis die Aetzung gut war. Eine bestimmte Aetzzeit anzugeben ist nicht möglich, da dieselbe fast bei jeder Eisensorte variirt und auch wesentlich von dem Grade der Verdünnung der

1) Vergl. Fr. Kick's Mittheilungen über den nämlichen Gegenstand, Jahresbericht 1874 p. 50.

Säure abhängt. Diese Aetzmethode ist indessen aus verschiedenen Gründen nicht zu empfehlen:

1) weil das Anbringen eines Wachsrandes an komplicirteren Profilen viel Mühe und Zeit kostet,

2) weil sich in Folge des Wachsrandes die Profile schlecht reinigen lassen und

3) was die Hauptsache ist, weil man, auch wenn ein Reinigen der Profilfläche wegen geringer oder fast gar keiner Kohlenstoffausscheidung nicht nöthig wäre, doch unausgesetzt während der ganzen Aetzzeit bei der Hand sein müsste, um die alte Säure zu entfernen und frische aufzugiessen, da erstere bald in eine unwirksame Eisenlösung übergeht. Während übrigens die mit Salzsäure behandelten Profile von dem ausgeschiedenen Kohlenstoffe wie von einem schwarzen, leicht entfernbaren Pulver bedeckt waren, waren die mit Königswasser geätzten Profile stets von einer dicken, schleimigen, rothen Masse überzogen, die von den zum Theil oxydirten Kohlenstoffverbindungen herrührte und sich nur schlecht entfernen liess.

β) Die Eisenprofile werden mit der zu ätzenden blanken Fläche auf einen gläsernen Drei- oder Vierfuss gestellt; letzterer steht in einer geräumigen (relativ genommen) flachen Porzellanschale, in welche man so viel Aetzflüssigkeit giesst, dass das zu ätzende Metallstück etwa 3 bis 4 Millim. tief in dieselbe eintaucht. Das Gestell, welches man sich aus Glasstäben leicht mit Hilfe des Bunsen'schen Brenners herstellen kann und dessen Höhe von der in das Gefäss zu giessenden Säuremenge abhängt, muss man so einrichten, dass das Eisenprofil nur an 3 bis 4 Stellen oben (aber dennoch fest genug) aufliegt, damit nicht grössere Partien der zu ätzenden Fläche von der Aetzflüssigkeit unberührt bleiben. Bei dieser Anordnung lässt sich das Reinigen der Aetzfläche, falls solches etwa nöthig, leicht bewerkstelligen, da man es ja alsdann nur mit ganz freier (und keiner von einem Wachsrand umgebenen) Fläche zu thun hat; man braucht das Eisenstück nur aus der Säure herauszunehmen. A. Kerpely empfiehlt, man solle als Unterlage für das zu ätzende Profil den Rand einer halbrunden Schale benutzen; dies hat Simons jedoch nicht für gut befunden, weil sich auf diese Weise die meisten Profile nicht gut in die richtige Lage bringen lassen, ferner aber weil, wenn die nöthige Aetzflüssigkeit in die Schale gegossen ist, oft das Metallstück bis über die Hälfte in die Säure eintaucht. Ein häufiges Reinigen der Aetzfläche ist bei dieser zweiten Aetzmethode auch gar nicht einmal nöthig (nur bei Anwendung von Königswasser), da die Aetzfläche nach unten gerichtet ist; es fällt dabei der sich ausscheidende Kohlenstoff grösstentheils von der Profilfläche von selbst ab. Die anhaftende Kohlenstoffmenge ist so gering, dass hierdurch die Wirkung der Aetzflüssigkeit äusserst wenig beeinträchtigt wird. Das Erneuern der Säure kann man sich ganz sparen, falls man dafür gesorgt hat, dass sich für die ganze Aetzung hinreichend Säure in der Schale befindet. Die Menge der Aetzsäure hängt natürlich von der Grösse der

zu ätzenden Fläche und von dem Grade der Verdünnung der Säure ab. Von der concentrirten Salzsäure, die mit Wasser im Verhältniss von 1 : 1 verdünnt war, reichten 8 bis 9 Cubikcentim. für 1 Quadrat-Centim. Aetzfläche hinlänglich aus. Es ist rathsam, stets lieber etwas mehr als etwas weniger Säure zu gebrauchen, da durch die beim Aetzen stattfindende Bildung von Chloreisen die Säure immer unwirksamer wird. Man thue gut, falls man das zweite Aetzverfahren anwendet, Abends mit dem Aetzen anzufangen. Des Nachts überlässt man den Process sich selbst; am andern Morgen, wenn die Aetzung dann schon ziemlich weit vorgeschritten ist, reinigt man die Oberfläche nach Bedarf in kürzeren oder längeren Zwischenräumen, bis durch das deutliche Erscheinen der Aetzfiguren die Aetzung als vollendet betrachtet werden kann.

Zum Schutz gegen Rost spült man die geätzten Flächen, nachdem sie zuerst mit ammoniakhaltigem Wasser und einer Bürste tüchtig gereinigt sind, mit reinem Wasser noch öfters ab, trocknet sie hierauf gut mit einem reinen, ziemlich warm gemachten Leinwandtuch vorsichtig und überstreicht sie dann mit Hilfe eines weichen Haarpinsels so dünn wie möglich mit einem recht durchsichtigen Kopallack, dem etwas weisser Terpentin zugefügt ist (beides in absolutem Alkohol gelöst). Sollte nach einigen Stunden doch ein Rosten eintreten, so befreit man die Profilflächen durch Abwaschen mit Alkohol sauber von der aufgetragenen Lackschicht, behandelt sie nochmals einige Minuten mit der betreffenden Aetzflüssigkeit und operirt dann, wie vorher schon angegeben, weiter. Man muss sich ja hüten, einen zu dicken Lack anzuwenden, da hierdurch die Aetzungen bedeutend an Deutlichkeit und Schönheit im Aussehen verlieren. Ueber das Verhalten der bei seinen Aetzversuchen angewendeten Eisensorten bemerkt Simons Folgendes:

a) Sehne-Eisen wird, falls dasselbe von guter Qualität ist, von der Säure unter geringer Kohlenstoffabscheidung gleichmässig angegriffen. Die Aetzfläche, welche etwa vorhandene Schweissnähte schön zu Tage treten lässt, ist licht und mattglänzend. Schlechte Stellen markiren sich durch das mehr oder minder tiefe Einfressen der Säure.

b) Puddelstahl zeigt auf der Aetzfläche eine graue Farbe mit schwachen Melirungen; vorhandene Schweissnähte treten nicht so stark auf wie beim Sehne-Eisen. Schlechte Stellen sind wieder eingefressen.

c) Bessemerstahl. Die geätzten Flächen sind ganz gleichförmig grau. Je weicher der Stahl, desto mehr nimmt die graue Farbe eine hellere Färbung an. Die geringsten Fehler treten durch ihr schwarzes Ansehen deutlich zu Tage. —

Treve und Durassier[1]) stellten Versuche an über die ciselirende Eigenschaft gewisser Säuren auf die Metalle, namentlich Eisen[2]) und ziehen daraus den Schluss, dass die entstehenden Zeich-

1) Treve und Durassier, Compt. rend. LXXXIII p. 744; Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVII Nr. 8 p. 380.

2) Jahresbericht 1873 p. 80.

nungen zu den Blasen in Beziehung stehen, die sich auf der Metallfläche während der Einwirkung der Säure bilden.

Georg Lunge[1]) theilt die Ergebnisse seiner Arbeiten über die Verzögerung von chemischen Reaktionen durch indifferente Substanzen mit. Die meisten Versuche wurden mit einer Mischung gleicher Volume rauchender Salzsäure und syrupdicken Glycerins (a) unternommen, welche mit einer ebenso viel HCl enthaltenden Mischung von Wasser und Säure (b) verglichen wurde. Das Gemisch a wirkt auf mit Ultramarin stark gebläutes Papier erst nach 45 Sekunden und bleicht es erst nach 3 Minuten aus, während das Gemisch b schon nach 10 Sekunden anfängt zu wirken und in 35 Sekunden das Papier völlig entfärbt hat. Zink und Eisen werden von dem Gemische a viel langsamer angegriffen als von b; es dauerte z. B. 8 Minuten, ehe unter sonst ganz gleichen Umständen 1 Grm. Zink in a 200 Kubikcent. Wasserstoffgas entwickelte, bei b nur $1^1/_2$ Minute. Aehnlich verhielten sich Eisenbohrspäne; bei blanken Nägeln war die Wirkung langsamer und um so leichter zu verfolgen, sowohl durch Messung des ausgeschiedenen Wasserstoffes als durch Beobachtung der Auflösungszeit des Nagels. Während z. B. Nägel von ca $^1/_2$ Grm. Gewicht in 10 Kubikcent. des Gemisches b immer in weniger als 24 Stunden aufgelöst waren, wogen die Nägel im Gemische a nach 24 Stunden noch 86,2 Proc., nach 3 Tagen noch 56,6 Proc., nach 6 Tagen noch 28,8 Proc. Der Grund davon kann nicht der sein, dass die Mischung von Glycerin ähnlich wie starke Säure weniger energisch als schwache wirke, denn die letztere Erscheinung tritt nur in solchen Fällen ein, wo das Reaktionsprodukt unlöslich oder schwer löslich in der stärkeren Säure ist; aber der Versuch lehrte, dass Eisenchlorür ganz leicht löslich in Glycerin ist und trat auch nie eine Ausscheidung desselben ein. Auch solche Versuche, in welchen Schwefelsäure der Salzsäure substituirt wurde, ergaben ein ganz gleiches Resultat. Es kann auch keine chemische Einwirkung der Säure auf das Glycerin im Spiele sein, denn die nicht durch das Metall in Anspruch genommene Säure fand sich nach Beendigung des Versuches frei vor. Die Ursache der Erscheinung scheint mithin eine physikalische zu sein, wie auch aus folgenden Beobachtungen hervorzugehen scheint. Gummilösung verhielt sich ganz ähnlich wie Glycerin. Mit Kienruss vermischte Säure ebenso wie mit Glycerin vermischte verzögert den Angriff derselben auf Eisen so bedeutend, dass nur eine ganz unbedeutende Gasentwickelung stattfindet; filtrirt man aber einfach den Kienruss wieder ab, so greift das Filtrat das Eisen oder Zink ebenso stark an, wie ganz frische Säure. Am stärksten verzögernd wirkt eine Mischung von Glycerin mit ca. 5 Proc. Kienruss als Zusatz zur Säure; die eisernen Nägel verloren darin

nach 3 Tagen nur	10,8 Proc.	11,2 Proc.
nach 6 „ „	25,4 „	23,0 „
nach 14 „ „	51,0 „	

1) Georg Lunge, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1876 p. 1315; Chem. Centralbl. 1876 p. 690.

ihres Gewichtes, während beim Verdünnen und Filtriren der Säure sie sich immer wieder vollständig nachweisen liess und das Metall ähnlich wie blos mit Glycerin verdünnte angriff. Diese Verzögerung von Reaktionen dürfte vielleicht in manchen Fällen einer technischen Anwendung fähig sein[1]), oder auch zur Mässigung sonst zu heftig auftretender Reaktionen bei wissenschaftlichen Untersuchungen dienen können.

Einiges Aufsehen machte im verflossenen Jahre eine Methode des Conservirens von Eisen von Barff[2]) die darin besteht, eiserne Gegenstände mit einer wiederstandfähigen, vor Rost schützenden Schicht von schwarzem Eisenoxydoxydul dadurch zu überziehen, dass die Gegenstände rothglühend überhitztem Dampf ausgesetzt werden[3]). Die Dicke des Ueberzuges hängt danach von der Temperatur des Dampfes und der Dauer von dessen Einwirkung ab; der Ueberzug ist sehr hart und haftet sehr fest, der Uebergang in die unveränderte Eisenmasse ist ganz unmerklich. Setzt man Eisen in einem auf 260° C. erhitzten Raume nur 5 Stunden lang den Einwirkungen erhitzter Dämpfe aus, so erhält man eine Oberfläche, welche der Bearbeitung mit Schmirgelpapier sehr lange widersteht und weder im Zimmer, noch bei mässiger Einwirkung der Feuchtigkeit rostet. Steigert man die Hitze während 6 bis 7 Stunden auf 650° C., so wiedersteht die Oberfläche selbst der Feile und kann angeblich ohne Nachtheil beliebig lange der Einwirkung der Atmosphäre ausgesetzt werden. Das Eisen wird durch die Behandlung schwarz, seine Oberfläche erleidet aber sonst keinerlei Veränderung; das geschmiedete Eisen behält seine rauhe Fläche, das polirte Eisen seine Glätte. Wird ein Stück Eisen derart behandelt, dass eine Stelle nicht bedeckt wird, so wird letztere vom Rost angegriffen, ohne dass dieser jedoch seitwärts um sich greift und auf den den überhitzten Dämpfen ausgesetzt gewesenen Stellen oder unterhalb der schwarzen Oxydschicht sich ausbreitet und letztere von den darunter liegenden Eisentheilchen trennt. Mit den in der *Society of Arts* zu London vorgezeigten Proben, wie Gewehrläufe, Röhren, Schrauben, Riegel, Pfannen etc., hat er übrigens Versuche aller Art angestellt. Die mit dem Oxyd geschützten

---

1) Thomas und Delisse fanden (Mechanic's Magazine 1848 Dec. p. 317; Dingl. Journ. CXI p. 271), dass bei Gegenwart gewisser organischer Substanzen wie Zucker, Gummi, Pflanzenextracte, Fett etc. die verdünnte Säure, die zum Abbeizen des zu verzinnenden Eisens dient, lediglich die Oxydschichte auflöse, ohne das Metall anzugreifen, wodurch ein Uebelstand bei der Weissblechfabrikation gehoben wird. Nach Versuchen von Lüdersdorff (Dingl. Journ. CXII p. 460) sei für dieses, von ihm warm empfohlene Verfahren ein Zusatz von etwas Holz- oder Kohlentheer völlig genügend. D. Redakt.

2) Barff, Verhandl. zur Beförderung des Gewerbfleisses 1877 April p. 292; Dingl. Journ. CCXXIV p. 551; Industrie-Blätter 1877 Nr. 23 p. 205; Württemb. Gewerbebl. 1877 Nr. 15 p. 146; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 138 und 187.

3) Die Barff'sche (nur mit Vorsicht zu adoptirende) Methode enthält absolut nichts Neues; vergl. Jahresbericht 1860 p. 93; 1861 p. 28; 1862 p. 30 und die Mittheilungen von Fil. Hess, Jahresbericht 1876 p. 57.

Gegenstände waren in der letzten Regenzeit 6 Wochen lang im Freien dem Einfluss der Witterung ausgesetzt, ohne dass sie irgend welche Veränderung erlitten oder auch nur eine Spur von Rost gezeigt hätten, mit Ausnahme derjenigen Stellen, an welchen die Gegenstände absichtlich oder zufällig ungeschützt geblieben waren. Unter den von Barff vorgezeigten Proben befand sich auch ein langer Riegel, auf dessen einer Hälfte die Oxydschicht vor der Aussetzung in's Freie absichtlich entfernt worden war. Die ungeschützte Stelle bedeckte sich alsbald mit einer sehr starken Rostschicht, während der geschützte Theil unverändert blieb; zugleich war es unmöglich, an der Grenzlinie das schwarze Oxyd zu entfernen. Das neue Schutzverfahren werde sich wahrscheinlich auch für Dampfkessel und Panzerplatten anwenden lassen. Der Erfinder hofft, dass es gelingen werde, Gegenstände von grösserer Ausdehnung zu bearbeiten, ohne dass es nothwendig werden wird, dieselben in besonders dazu errichtete geschlossene Räume zu bringen; für kleinere Gegenstände ist das Verfahren jedenfalls sehr billig. Die Maschinenfabrik von Penn in Greenwich stellt jetzt umfassende Versuche an über die Anwendung des Verfahrens auf eiserne Brücken und für architektonische Zwecke. —

E. F. Dürre[1]) veröffentlichte eine umfangreiche Arbeit über die Herstellung von Ueberzügen auf Gusseisen zum Schutz gegen Oxydation und Verzinnung (Anstrich und Bemalung, Metallüberzug, Glas- oder Emailüberzug). Die überaus wichtige Abhandlung lässt sich im Auszuge nicht mittheilen. Bemerkungen über Eisenemaillirung lieferte R. Tatlock[2]).

H. Schliephacke[3]) schilderte die Herstellung der Schlackenwolle. Unter den vielen als schlechte Wärmeleiter empfohlenen und angewendeten Materialien nimmt die Schlackenwolle ihrer Vorzüge wegen eine hervorragende Stellung ein; diese bestehen nicht allein in ihrem sehr schlechten Wärmeleitungsvermögen, sondern hauptsächlich auch in der grossen Dauerhaftigkeit eines aus Schlackenwolle hergestellten schützenden Ueberzuges. Die Schlackenwolle verträgt einen bedeutenden Hitzegrad, in welchem bereits andere, dem schlechten Wärmeleitungsvermögen nach derselben gleichkommende Substanzen zerstört werden; ebenso wenig ist die Schlackenwolle dem Verderben durch Feuchtigkeit oder den zerstörenden Einwirkungen von Gasen unterworfen. Die Schlackenwolle wird bis jetzt nur aus Hohofenschlacken dargestellt. Die Idee hierzu gab die schon lange gemachte Erfahrung, dass, wenn in einem Hohofen die Gebläseluft durch kleine Undichtigkeiten zwischen Düse und Form etwas flüssige Schlacke nach aussen hin-

1) E. F. Dürre, Deutsche Industriezeit. 1877 p. 5, 14, 25, 36, 46, 84; Industrie-Blätter 1877 Nr. 20 p. 179; 21 p. 186; 22 p. 194; 23 p. 205; 24 p. 214.

2) R. Tatlock, Chemic. News 1876 XXXIV Nr. 878 p. 130; Analyst 1876 Nr. 7 p. 120.

3) H. Schliephacke, Dingl. Journ. CCXXIII p. 70; Uhland's Maschinenconstrukteur 1877 Nr. 6 p. 119.

ausschleudern kann, sich diese hier in Gestalt von ausserordentlich feinen Fäden ansammelt [1]).

Die Herstellung der Schlackenwolle geschieht am vortheilhaftesten durch Blasen mit einem Dampfstrome. Die Apparate, deren man sich dazu bedient, sind sehr einfach. Nachdem die Schlacke in einem möglichst gleichmässigen, nicht zu starken Strome den Hohofen verlassen hat, was sich am besten durch eine Lürmann'sche Schlackenform erreichen lässt, wird sie auf einer aus eisernen Platten zusammengestellten Rampe in einem Bett von Kohlenasche und Sand nach dem Orte hingeleitet, wo die Wolle geblasen werden soll. Durch einen in der Rampe befindlichen kurzen Rinnenansatz fällt die flüssige Schlacke in einem etwa 1 Centim. starken Strahl ununterbrochen herab. Unter diesem Rinnenansatz befindet sich, etwa 150 Millim. tiefer, eine Dampfdüse von sichelförmiger Gestalt. Sobald die flüssige Schlacke in den Bereich des aus der Düse austretenden Dampfstrahles gelangt, wird sie augenblicklich in feine Fäden zerrissen, die in einem dazu hergerichteten abgeschlossenen Raume aufgefangen werden und einen Zustand zeigen, der lebhaft an aufgelockerte Baumwolle erinnert. Die während der Zeit des Blasens mit Milliarden unendlich kleiner, feinster Glasfäden beladene Luft wird den mit dem Wolleblasen beschäftigten Arbeitern lästig und gefährlich, da die mit Glasnadeln verunreinigte Luft, tief eingeathmet die Lungen verletzt.

Das Einhüllen mit Schlackenwolle geschieht erfahrungsmässig am vortheilhaftesten, indem man die Wolle je nach der Grösse des zu umhüllenden Gegenstandes in einer 25—60 Millim. starken Schicht gleichmässig ausbreitet und bei engen Rohrleitungen dieselben nach der Einpackung mit Streifen geschnittener Packleinwand gleichmässig umwickelt. Die Umhüllungen weiter Röhren und von Dampfcylindern werden in Zwischenräumen von etwa 50 Millim. mit Streifen von schmalem Bandeisen parallel der Längsachse belegt, welche, durch Umwickelung mit Bindedraht festgehalten, das Abfallen der Schlackenwolle verhindern. Gegen Abstossen der Schlackenwolle schützt man die eingepackten Gegenstände durch Umwickeln mit Streifen von Packleinwand. Zur Herstellung der Isolirschichten von Eiskellern oder Eisschränken ist die Schlackenwolle ebenfalls als ein ganz vorzügliches Material zu empfehlen. Da ferner die Schlackenwolle der Fäulniss nicht unterworfen ist, so kann sie auch dauernd als Filter bei der Filtration neutraler Flüssigkeiten und wo die Filtrationsrückstände nicht weiter zu benutzen sind, wie z. B. die schlammhaltiger Gewässer, angewendet werden. —

Mit der Fabrikation der Schlackenwolle [2]) befasst sich

1) Nach einer im *Scientific American*, November 1875 S. 321 enthaltenen Notiz hat John Player die Herstellung der Schlackenwolle erfunden, und wurde das amerikanische Patent am 31. Mai 1870 an Amalie Player ertheilt.

2) Vergl. Jahresbericht 1875 p. 11 und 12; 1876 p. 59 und 60.

jetzt nach einer Mittheilung von Fr. Kick[1]) auch das Erzherzog-Albrecht'sche Eisenwerk zu Trzdnietz an der Kaschau-Oderberger Eisenbahn, und liefert den Zollcentner zu 5 Mk. Dieser niedrige Preis gestattet die Anwendung der Schlackenwolle als Umhüllungsmaterial bei Dampfkesseln, Dampf- und Wasserleitungen, zur Ausfütterung bei Blechdächern, hohlen Wänden, als Füllungsmaterial bei Eiskellern, Eisschränken, feuerfesten Kasten etc., im Allgemeinen also dort, wo ein die Wärme schlecht leitendes unverbrennliches Material erforderlich ist. Nach Versuchen, welche mit diesem Materiale durchgeführt wurden, zeigte sich, dass die Schlackenwolle bei Umhüllung von Dampfcylindern die Wärme bedeutend schlechter leitet, als die Le Roy'sche Masse. Beide Materialien wurden in einer Schicht von 6,5 Centim. angewendet, es besass an ihrer Aussenfläche die Schlackenwolleumhüllung eine Temperatur von 34° C. und unter sonst gleichen Verhältnissen die Le Roy'sche Masse 53° C. Der Kostenaufwand betrug bei Schlackenwolle 2,12 Mk., bei der Le Roy'schen Masse 18,44 Mk. pro 1 Quadratmtr., wobei die Preise je loko Erzeugungsort eingesetzt werden. 1 Cubikmtr. Schlackenwolle wiegt 260 bis 310 Kilogrm. und pro laufenden Meter wiegt eine Rohrumhüllung von der Dicke δ und dem Rohrdurchmesser d, beide in Centimetern gemessen, ca. $= 1{,}12\ (d\delta + \delta)$ Kilogrm. Nach dem oben angegebenen Gewichte pro Cubikmtr. sollte der Coëfficient 0,09 betragen, er erhöht sich durch die Pressung beim Umwickeln. Bei Herstellung der Rohrumhüllungen wird auf das Rohr eine kurze Blechhülse geschoben, welche durch ein Paar kleiner Feilkloben zusammengehalten wird, und der Raum zwischen Rohr und Hülse von Haus aus mit Schlackenwolle vollgepresst. Man beginnt bei einer Flansche, schiebt, wenn die Blechhülse gefüllt ist, dieselbe weiter, umwickelt aber die frei werdende Schlackenwolleschicht fest mit Bindfaden, Draht oder Bändern. Die Manipulation wird bei Anwendung gefalzter oder genieteter Blechhülsen bequemer. Beim Beginn der Arbeit hat man besonders darauf zu achten, dass die Schlackenwollschicht ringsum gleich dick ausfällt. Nach einer Analyse besteht die Schlackenwolle aus:

Kieselsäure . .	40,84	Manganoxyd . .	3,42
Thonerde . .	8,27	Schwefel . . .	1,31
Kalk	34,25	Magnesia . . .	8,98
Eisenoxyd . .	0,63	Schwefelcalcium .	2,68

Diese im Circulare mitgetheilte Analyse ist insofern nicht sehr verlässlich, als der Schwefel wohl fast nur im Schwefelcalcium (und in geringen Mengen schwefelsauren Barytes und Kalkes) vorkommen kann, nicht aber für sich, daher hier nicht zwei Mal, als Schwefel und Schwefelcalcium, erscheinen sollte. Der Gehalt an Schwefelcalcium bedingt, wie schon von mehreren Seiten hervorgehoben worden ist, dass die Schlackenwolle, mit freien Säuren zusammengebracht, Schwefelwasser-

1) Fr. Kick, Deutsche Industriezeit. 1877 p. 175; Chem. Centralbl. 1877 p. 352.

stoff entwickelt, daher diesbezüglich ihre Anwendbarkeit eine Beschränkung findet. Nach mikroskopischen Messungen Riegler's (siehe *unten*) beträgt der Durchmesser der Fäden zwischen 0,0004 bis 0,0056 Millim., im Durchschnitte 0,0008, daher die Schlackenwolle feiner ist als alle animalischen oder vegetabilischen Fasern.

W. Riegler[1]) berichtet über den mikroskopischen Befund der Schlackenwolle. Der grossen Masse nach besteht die Schlackenwolle aus verschieden langen, ausserordentlich feinen Glasfäden, welche zum Theile geradlinig, theils schwach gebogen, wirr durcheinander liegen. Die Feinheit dieser Fäden übertrifft weitaus jene unserer feinsten Haare und Gespinnstfasern und ergeben sich als wirkliche Durchmesser: für die feisten Fäden 0,0004 Millim., für die Mehrzahl der Fäden 0,0008 Millim., für die dicksten Fäden 0,0056 Millim. Da ein menschliches Haar etwa 0,07 Millim. und der feinste isolirte Seidenfaden 0,018 Durchmesser haben, so ergibt sich, dass die feinsten Fäden der Schlackenwolle 175mal, beziehungsweise 45mal feiner sind, als Haar und Seidenfaden, und muss der Umstand, dass die Schlackenwolle bei so überaus feiner Struktur verhältnissmässig nur geringe Elasticität und Geschmeidigkeit zeigt, auf die physikalischen Eigenschaften des zu ihrer Erzeugung verwendeten Glases, der Schlacke, zurückgeführt werden. Die Fäden der Schlackenwolle zeigen selbst bei sehr starken Vergrösserungen die glatteste Oberfläche und fein nadelförmige oder durch Bruchflächen begrenzte Enden. Dicke Fäden enthalten hin und wieder kleine ovale oder spaltenförmige Luftblasen. Neben diesen Fäden kommen eingestreut ganz verschieden gestaltige, keulen-, birnen-, retorten- und schlangenförmige Gebilde vor, gerade wie wir sie am Tische des Glasbläsers in aufklärender Analogie finden. Charakteristisch für die Schlackenwolle sind auch die in ihr vorkommenden, sehr verschieden grossen, undurchsichtigen, an der Oberfläche blasigen Kügelchen (frei im Raume erstarrte Tröpfchen), welche bei entsprechender Vergrösserung ein treffliches Bild der Mondlandschaft abgeben. —

Die Verwaltung der Albrechtshütte in Trzynietz[2]) veröffentlichte eine weitere Analyse (vgl. S. 50) der bei ihr hergestellten Schlackenwolle:

Kieselsäure	40,84	Proc.	
Thonerde	8,27	„	
Eisenoxydul	0,63	„	
Manganoxydul	3,42	„	
Kalk	34,25	„	
Magnesia	8,98	„	
Schwefelcalcium	2,95	„	(entsprechend 1,31 Proc. Schwefel)
	99,34	Proc.	

Da die Schlackenwolle dieselbe Zusammensetzung[3]) hat wie die

1) Wochenschrift des niederösterreich. Gewerbevereins 1876 XXXVII Nr. 48 p. 480.

2) Techn. Blätter 1877; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 358.

3) Die im vorigen Jahresberichte 1876 p. 60 mitgetheilte Analyse ist offenbar unrichtig. D. Redakt.

Schlacke, aus welcher sie erzeugt wird, so ist sie auch wie diese einer fortwährenden Veränderung unterworfen; die obige Analyse kann daher nur als ein Beispiel gelten. In Bezug auf das Verhalten der Schlackenwolle gegen Kohlensäure wurden auf Trzynietz-Hütte folgende Beobachtungen gemacht: Wenn man einen langsamen Strom trockener oder feuchter Zimmerluft durch eine lange Schichte Schlackenwolle leitet, so lässt sich auch bei sehr langer Einwirkung in der austretenden Luft kein Schwefelwasserstoff nachweisen. Ein Strom von reiner, feuchter Kohlensäure bewirkt sehr bald eine deutliche Reaktion auf Schwefelwasserstoff; ein Strom von ausgeathmeter Luft (mit ca. 3 bis 4 Proc. Kohlensäure) erzeugt nach längerer Einwirkung eine sehr schwache, aber noch deutliche Reaktion auf Schwefelwasserstoff. Die Zersetzung, welche das Schwefelcalcium der Schlackenwolle durch die atmosphärische Luft erleidet, ist somit wohl in den meisten Fällen als sehr unbedeutend zu bezeichnen.

B. Stabeisenerzeugung.

A. Raze[1]) schildert die mit dem System Bicheroux[2]) beim Puddeln in Ougrée bei Lüttich erzielten Resultate. Der Apparat besteht aus drei verschiedenen Theilen. a) aus einem Gasgenerator, in welchen man durch den Rost nur wenig Luft hineinlässt, um Kohlenoxydgas zu erzeugen; b) aus einer Mengekammer, in welche Gas und Luft durch natürlichen Zug gelangen und in der die Gasverbrennung beginnt; c) aus einem Ofen oder Arbeitsraum, in dem diese Verbrennung nahezu sich vollendet und die verschiedenen Puddelreaktionen stattfinden. Jeder dieser 3 Theile erhält variirende Dimensionen je nach der Kohlenbeschaffenheit und kann sich jeder Kohlenart anpassen, selbst klarer und schieferiger, die sich zum gewöhnlichen Puddeln nicht eignet.

Da die Gase und die zu ihrer Verbrennung nöthige Luft bei verschiedenen Temperaturen anlangen und in die Menge- und Verbrennungskammer durch dieselbe Esse eingeführt werden, so ist einleuchtend, dass die Dimensionen der Kanäle, die sie herzuleiten, mit jeder Kohlensorte wechseln müssen und dass die Art ihrer Herzuleitung nicht gleichgültig ist. Bevor die Luft in die Zwischenkammer eintritt, lässt man sie unter der Sohle des Ofens und durch die Wände der Kammer selbst hindurchziehen; hierbei erwärmen sie die Luft und kühlen diejenigen Ofentheile ab, denen Erhitzung schädlich wäre. Diejenigen Gase, welche den Ofen, vollkommen verbrannt, verlassen, werden wie bei den gewöhnlichen Oefen zur Kesselheizung benutzt. Da die Beaufsichtigung der Feuerung sehr leicht ist, liessen sich bei stetiger Verlustverminderung die gewöhnlichen Ofendimensionen vergrössern, auch hat man 2 gegen-

---

1) A. Raze, Revue universelle 1877 Tome I Nr. 1; Berg- und hüttenm. Zeit. 1877 Nr. 27 p. 233.

2) Vergl. Jahresbericht 1875 p. 89; 1876 p. 85.

überliegende Arbeitsthüren anbringen können. Die den Oefen zu gebenden Dimensionen können nach den aufzugebenden Schmelzchargen sehr wechseln. Alle auf dem genannten Werke erzielten Resultate wurden mit Chargen von 400 Kilogrm. gewonnen und mit Dimensionen des Generators, die der Kohle von Six-Bonniers, die nicht über 20 Proc. Gas enthält, angepasst sind. Diese Anordnung gestattet, das Aufbrechen zu beschleunigen, ebenso alle folgenden Puddeloperationen.

Die durch dieses System erlangten Vortheile bestehen: 1) in bedeutender Kohlenersparniss sowohl in quantitativer wie qualitativer Hinsicht; 2) in einer Ersparniss, bedingt durch Abbrandverminderung und folglich in Verbesserung des erlangten Produktes; 3) in Verminderung der Reparaturkosten; 4) in weit geringerer Abnutzung des Rostes und 5) in einer Verbesserung der Bedingungen für die Puddelarbeit.

Im Allgemeinen stellen sich diese Vortheile folgendermaassen heraus:

1. *Kohlenersparniss.* Das Puddeln des gewöhnlichen weissen Roheisens zu Ougrée, welches in unseren alten Oefen 900—1000 Kilogrm. Kohlen benöthigte, erfolgt mit weniger als 600 Kilogrm. pro Tonne gewonnenes Rohprodukt. Das Puddeln von feinkörnigem Eisen, welches 1300—1500 Kilogrm. beanspruchte, erfolgt mit 800 Kilogrm. Kohlen. Dies ist die Ersparniss in quantitativer Hinsicht. Aber auch in qualitativer Beziehung zeigt dieses System einen sehr bemerkenswerthen Vortheil, indem es keine Stückkohlen verlangt. Der Betrieb ist auch regelmässig mit Kleinkohlen, selbst mit solchen von 0,02 Meter Gröbe. Obgleich die Kohlenbeschaffenheit, die Menge der flüchtigen Restandtheile sehr einflussreich ist, so arbeitet man doch mit Kohle von Six-Bonniers, die nur 18—20 Proc. Gas gibt und doch gute Resultate liefert. Mit gleichem Erfolge hat man fast alle Kohlensorten des Bassins von Seraing angewendet. Alle lieferten sie dasselbe Produkt; nur der Kohlenverbrauch wechselte je mit der Reinheit des angewendeten Brennstoffes.

2. *Abbrandverminderung und Qualitätverbesserung.* Diese beiden Vortheile resultirten natürlich aus der fast vollständigen Absperrung des Zutritts von kalter Luft durch die Arbeitsöffnungen und den Rost; dieser ist stets mit einer genügend dicken Kohlenschicht bedeckt. Die Abbrandersparniss erreicht 3 bis 4 Proc., d. h. 100 Kilogrm. producirtes Eisen geben in den Ofen nur 9—10 Kilogrm. ab, während früher regelmässig 13—15 Proc. Verlust war.

3. *Verminderung der Reparaturkosten.* Da die beiden Ofenthüren alle Sohlentheile leicht zugänglich machen, so kann man die Erhaltung der Erzauskleidung vollständig beobachten. Da auch die Kohlen nie mit den Feuerbrücken in Berührung sind, so widerstehen diese viel länger als bei den alten Oefen.

4. *Geringere Rostabnutzung.* Die niedrige Temperatur, bei der man im Ofen arbeitet und die Schlackenmenge, die man beibehalten kann, ohne den Ofengang zu schädigen, gestatten, den Rost stets schwarz zu erhalten. Er verändert sich gar nicht. Nach fünfmonatlicher

Arbeit besassen die 40—45 Millim. starken Roststäbe noch ihre scharfen Kanten.

5. *Verbesserung der Ofenarbeit.* Bei einem gleichen Preise für 100 Kilogrm. bei allen Oefen können die Arbeiter beim Gasofen 25—30 Proc. mehr verdienen als diejenigen, welche an den gewöhnlichen Oefen arbeiten.

Als allgemeine Bemerkungen zu diesem Ofenbetrieb fügt der Verf. noch bei, dass der Raum zu dieser Anlage bedeutend kleiner ist als derjenige für einen gewöhnlichen Doppelofen, dessen Produktion diejenige eines einzigen Gasofens wenig übertrifft; dass viele Gusstücke der alten Oefen, wie Thüren und deren Rahmen, für die neuen benutzbar sind; dass die Arbeiter sich schnell einarbeiten, dass die Zahl der Puddelmeister auf einer Hütte etwa um die Hälfte bei gleicher Produktion vermindert werden kann; dass die zu beaufsichtigenden Geräthe sich in gleichem Maasse vermindern und sich die Aufsicht also erleichtert; dass die Anlagekosten des Ofens 2000 Frc. nicht übersteigen; dass man in den Gewohnheiten des Puddelns nichts ändert und dass die Dampferzeugung dieselbe ist, wie bei einem gewöhnlichen Doppelofen.

Die Gase werden bei dem neuen Systeme vollkommen verbrannt, denn seit Einführung des Systems hält sich eine der Collektivessen, die sich so erhitzte, dass die feuerfeste Auskleidung erhöht werden musste, jetzt fast ganz kalt. Das System ist am geeignetsten die ungleichmässigsten Kohlen zu verwenden. Auch steht es jeder Hütte frei, die Sohle aus Schlacken oder anders herzustellen, die Feuerbrücken mit Wasser oder anders zu kühlen, also in dieser Beziehung Nichts zu ändern. Schliesslich ist die Rostreinigung weniger schwierig wie bei den gewöhnlichen Oefen, das Schlackenziehen dauert viel weniger lange und kommt seltener vor, denn man reinigt den Rost erst nach 2 Chargen und dann immer nur zur Hälfte.

de Macar[1]) bespricht die Puddelöfen nach dem System Boëtius[2]) gegenüber dem Bicheroux-System (siehe S. 52). Letzteres unterscheidet sich bekanntlich von ersterem dadurch, dass bei Bicheroux der Rost breiter und weniger tief ist als bei Boëtius, ferner ist die in Vergasung begriffene Kohlenmenge grösser und die Gasentwickelung ist eine mehr ununterbrochene. Die Ebene, auf der die Kohlen hinabgleiten, ist weniger geneigt, dagegen ist die Wand des Generatorgrundes geneigt. Beide Ebenen werden im Generatortheil horizontal, und diese Anordnung ist der von Boëtius vorzuziehen, weil sie den Rost gleichmässiger speist. Bei Boëtius strömt die Luft durch beide Wände und über das Ofengewölbe und erwärmt sich also mehr als im Bicheroux-Ofen, was für die Verbrennung der Gase vortheilhaft gelten muss. Bicheroux leitet mehr Luft ein und seine Zuführungs-

---

1) de Macar, Revue universelle 1877 Tome I Nr. 1; Berg- und hüttenm. Zeit. 1876 Nr. 30 p. 255.

2) Jahresbericht 1870 p. 143, 804.

querschnitte sind grösser als bei Boëtius. Ein hervorragender Unterschied zwischen beiden Systemen besteht in der Einschaltung einer besonderen Kammer zwischen dem Bicheroux-Generator und dem Ofenherd, wo der Boëtius-Generator sich direkt an den Herd anschliesst. Man kann nicht bestreiten, dass diese Kammer, in der die Gase sich innig mengen, in dem Falle vortheilhaft ist, wenn das Feuer auf dem Rost schlecht geleitet wird und ein Theil des Generators weniger Gas producirt, als der andere. Die Dimensionen beider Generatoren sind sehr verschieden; Bicheroux hat einen breiten und wenig tiefen Rost, während derselbe bei alten Boëtius-Oefen bedeutend tiefer und schmäler ist. Schon 1871 hat Piedboeuf auf seinem Walzwerk zu Düsseldorf mit dem Boëtius-Ofen Versuche angestellt; er verband ihn mit 5 Puddelöfen und erzielte gute Resultate. Er verarbeitete in 12 Stunden sieben Chargen à 200 Kilogrm. guten Eisens und brachte bei einem Kohlenaufgang von 925 Kilogrm. Eisen auf 1000 Kilogrm. 90,2 Proc. aus. Der Abbrand war also wenigstens um 10 Proc. und der Kohlenverbrauch um 100 Kilogrm. täglich geringer als bei den gewöhnlichen Oefen.

Damals beschäftigte Verf. sich mit der Einführung dieses Systems in Belgien, aber ohne Erfolg. Doch entschloss sich die Gesellschaft zu Sclessin zu einem Versuch und es wurde ein Puddelofen eingerichtet; man machte dort täglich 6—7 Chargen mit 240 Kilogrm. gutem Eisen, die ein Durchschnittsausbringen von 208 Kilogrm. ergaben, während die anderen Oefen kaum 196 Kilogrm. erreichten; der Abgang verringerte sich um 6 Proc., während der Kohlenverbrauch um 10 Proc. abnahm. Aber an dem bösen Willen der Arbeiter scheiterte dort die Einführung des Gaspuddelns. Piedboeuf und Bisenius in Düsseldorf nahmen, durch die Resultate von Ougrée angeregt, die Versuche wieder auf und errichteten einen Boëtius-Ofen zum Puddeln, um die gegenseitigen Vortheile zu vergleichen. Der älteste Boëtius-Ofen arbeitet 13 Monate, der zweite 7 und die beiden letzten seit 3—5 Monaten; der Bicheroux-Ofen ist 6 Monate im Gange. Anfänglich machten die Boëtius-Oefen bei normalem Gange durchschnittlich 7—8 Chargen mit 275—300 Kilogrm. in 12 Stunden; heute ist man auf 325 Kilogrm. und durchschnittlich 8 Chargen in 12 Stunden gelangt. Diesen Durchschnitt erreicht man bequem, wenn die Hütte die Oefen, welche feinkörniges oder Holzkohlenroheisen verarbeiten, nicht vorzieht. Der Abbrand hat $10^1/_2$ bis 10 Proc. nicht überstiegen; bei den jüngsten Versuchen ist er auf 8 Proc. herabgegangen, während der Verlust bei den anderen Oefen und mit unreinen Eisensorten selbst 13 Proc. übersteigt. Der Verbrauch von kleinen oder gemischten Kohlen hat täglich nie 1650 Kilogrm. überschritten; oft bleibt er unter dieser Ziffer, während bei den gewöhnlichen Oefen 1700—1750 Kilogrm. als Minimum gilt.

Mit dem Bicheroux-Ofen, der mit demselben Roheisen und derselben Kohle arbeitet, erhält man zu Düsseldorf in 12 Stunden

7 Chargen à 450 Kilogrm. mit 2000—2100 Kilogrm. Kohlenaufwand; der Abbrand ist nie unter 12 Proc., was an der mangelhaften Construktion der Oefen, deren Sohle (1,82 × 2,10 Meter) zu gross und zu tief ist, und an dem langsamen Austritt von 5 bis 7 Luppen liegt, da diese in derselben Zeit gestreckt werden müssen, als die eines anderen Ofens. Deshalb ist es von Interesse Abbrand und Kohlenaufgang der Düsseldorfer Boëtius-Oefen mit demjenigen der Bicheroux-Oefen zu Ougrée zu vergleichen:

α) Die alten Oefen.

8 Chargen à 225 Kilogrm. = 1800 Kilogrm.
Kohlenverbrauch auf 1000 Kilogrm. = 1000 Kilogrm.
Abbrand 12—13 Proc.

β) Die Boëtius-Oefen.

8 Chargen à 325 Kilogrm. in 12 Stunden = 2600 Kilogrm.
Kohlenverbrauch auf 1000 Kilogrm. = 685 Kilogrm.
Abbrand 8—10$^1/_2$ Proc.

γ) Die Bicheroux-Oefen.

8 Chargen à 400 Kilogrm. in 12 Stunden = 3200 Kilogrm.
Kohlenverbrauch auf 1000 Kilogrm. = 600 Kilogrm.
Abbrand 9—10 Proc.

Was die beiden letzten Punkte betrifft, scheint dem Bicheroux-Ofen der Vorzug zu gebühren, wiewohl die Boëtius-Oefen die gewöhnlichen bedeutend übertreffen. Die Qualität des Eisens ist beim Boëtius-Ofen ausgezeichnet, sogar besser als bei den gewöhnlichen Oefen; es ist dies auch nicht anders möglich, da dieser Ofen heisser ist und der Arbeiter stets über eine stark carburirende Flamme verfügen kann. Die Sohle wird sehr gleichmässig erhitzt, weil die angelassene Luft die Flamme an die Feuerbrücke verlängert und nur auf dem Herde selbst vollständige Verbrennung bewirkt. Der Rost wird täglich nur einmal gereinigt. Seit einiger Zeit bedient man sich beim Reinigen eines Spatels und die Kohlenabfälle vermindern sich gegen die gewöhnlichen Oefen um die Hälfte; ohne dessen Anwendung hat man in deren Menge wenig Unterschied. Derselbe Eifer seitens der Arbeiter, den Raze aus Ougrée vom Bicheroux-Ofen mittheilte, hat sich zu Düsseldorf für den Boëtius-Ofen erwiesen; die Löhne für 100 Kilogrm. sind dieselben, wie bei den anderen Oefen, aber eine Reduktion von 12 Proc. wurde gemacht, weil der Boëtius-Ofen mehr producirt. In Düsseldorf verwendet man für die Gasöfen gesiebte Kleinkohle von der Zeche Rhein-Elbe à 8,50 Francs für die gewöhnlichen Oefen. Diese Differenz beider Kohlensorten erhöht noch die durch den Boëtius-Ofen erzielte Ersparniss. Reparaturen sind bei beiden Systemen gleich häufig. In Düsseldorf hat man die ursprüngliche Form des Boëtius-Ofens abgeändert; man verkleinerte die Rosttiefe, vergrösserte die Breite und gab den Luftkanälen grössere Querschnitte. Der erste zu Düsseldorf und Sclessin erbaute Boëtius-Ofen besass einen Rost von 1,02 Meter Breite, 0,50 Meter Länge, 1,55 Meter Tiefe. Man gab ihm nach und nach

0,81 Meter Breite;	0,75 Meter Länge;	1,55 Meter Tiefe
1,20 „ „	0,52 „ „	1,44 „ „
1,18 „ „	0,48 „ „	1,40 „ „

Der letztere Rost gibt die besten Resultate. Mit diesen Roständerungen hat man neue Luftzuleitungsarten verbunden. Die Kosten der Umwandlung alter Oefen in Boëtius-Oefen sind unbedeutend und bedeutend geringer als bei den Bicheroux-Oefen; sie bestehen in 6 Gussplatten im Werthe von 280 Francs, ferner in Ziegeln für die geneigte Ebene und in Arbeitslöhnen, was aber wenig bedeutet, da man die Erneuerung des Ofens gewinnt. Alle übrigen Ofentheile bleiben vollständig unberührt. Ein wichtiger und letzter Vorzug der Boëtius-Oefen, der der Erwähnung werth scheint, besteht darin, dass ihre Einführung an Stelle der alten Oefen eines Hüttenwerks die Gesammtproduktion desselben nicht vermindert, was unfehlbar einträte, wenn man die alten Oefen durch Bicheroux-Oefen ersetzte, ohne die Anzahl der Kessel und Essen zu vermehren und ein grösseres Terrain einzunehmen. Zwei alte Oefen verarbeiten in 24 Stunden ungefähr 7200 Kilogrm., wenn jeder 16 Chargen in 225 Kilogrm. macht. Zwei Boëtius-Oefen auf demselben Terrain, mit denselben Kesseln etc. machen 16 Chargen à 325 Kilogrm. und liefern 10400 Kilogrm. Ein Bicheroux-Ofen, welcher den Raum von 2 gewöhnlichen oder Boëtius-Oefen beansprucht, macht in 24 Stunden 16 Chargen à 400 Kilogrm. und verarbeitet also nur 6400 Kilogrm.

Berücksichtigt man einen Abbrand von

14 Proc. für die gewöhnlichen Oefen,
$10^1/_2$ „ „ „ Boëtius-Oefen und
$9^1/_2$ „ „ „ Bicheroux-Oefen,

so erhält man folgende Produktionen:

6192 Kilogrm. für 2 alte Oefen,
9308 „ „ 2 Boëtius-Oefen und
5792 „ „ 1 Bicheroux-Ofen.

Die Betriebsvortheile der Bicheroux-Oefen sind von Raze (siehe Seite 52) so klar dargelegt und sind in manchen Fällen so unleugbar, dass man sie den Boëtius-Oefen vielleicht vorziehen könnte, aber im Allgemeinen scheinen letztere besser am Platze zu sein, besonders für bestehende Hüttenwerke, die ein begrenztes Terrain besitzen und deren Apparate ungenügend oder für die verlangte Produktion kaum hinreichen.

R. Howson[1]) erörtert den **Einfluss des Puddelns auf das Schweissen** mit Bezug auf das mechanische Puddeln. Wir theilen die Resultate der Arbeit, die manches längst Bekannte wiederholt und auf die früheren Untersuchungen deutscher Eisenhüttenmänner nicht immer Rücksicht nimmt, im Wesentlichen mit. Wie man weiss, sind nur diejenigen Metalle schweissbar, welche beim Uebergang aus dem festen in

1) R. Howson, Engineering 1877 March p. 237; Dingl. Journ. CCXXIV p. 452.

den flüssigen Zustand im Stadium durchlaufen, in welchem sie zäh und teigartig sind. Man rechnet hierzu in der Regel nur Eisen, Platin und Gold. Platin und Gold schweissen, wenn sie den erforderlichen Temperaturgrad erreicht haben, unter allen Umständen, weil beide unoxydirbar sind, ihre Oberfläche also während des Erhitzens keine chemische Veränderung erleidet. Mit dem Eisen verhält sich dies nicht so; dasselbe bedeckt sich, wenn es unter Zutritt der Luft auf Schweisshitze gebracht wird, mit einer Oxydschicht, die ausserordentlich schwer schmelzbar ist und dem Schweissen hindernd im Wege steht. Die nachfolgend aufgeführten, leicht auszuführenden Versuche mögen dies bestätigen:

1) Feilt man an zwei Stücken Gussstahl je eine Fläche glatt ab, legt die beiden Stücke mit den glatten Flächen auf einander, bindet sie mit Draht fest zusammen, verschmiert die aussen sichtbare Fuge, welche beide Stücke von einander trennt, ringsherum mit feuerfestem Thon und bringt das so gebildete Packet in einem gewöhnlichen Schmiedefeuer auf Schweisshitze, hämmert es dann eine kurze Zeit lang mit einem Vorhammer durch, so wird man auf seiner Bruchfläche nirgends eine Schweissnaht entdecken. Beide Stücke sind eins geworden, weil die Erhitzung der Schweissflächen vor sich ging unter Ausschluss der atmosphärischen Luft.

2) Erhitzt man die beiden Stücke Gussstahl, nachdem, wie oben, vorher von jedem eine Seite abgefeilt worden ist, getrennt von einander in einem Schmiedefeuer bis zur erforderlichen Temperatur, legt alsdann die abgefeilten Flächen auf einander und hämmert beide Stücke zusammen, so wird entweder keine oder nur eine sehr mangelhafte Schweissung entstehen. Die beim Erhitzen auf der ganzen Oberfläche der Stücke entstandene Oxydschicht verhindert dieselbe.

3) Wiederholt man das Experiment, wie unter 1) angegeben, mit der einzigen Abänderung, dass man vor dem Aufeinanderlegen der beiden Stücke die abgefeilte Fläche des einen derselben mit reinem gepulvertem und geschlämmmtem Eisenoxyd bepinselt, so wird ebenfalls nur unvollkommene oder gar keine Schweissung eintreten. In den Fällen 1) und 2) offenbart sich genau diese Wirkung. Verf. hat nun ein einfaches, leicht wirkendes Mittel, um die bei der Bearbeitung des Eisens in hoher Temperatur auf seiner Oberfläche entstehende Oxydschicht zu beseitigen. Dies ist die Kieselsäure oder, um die Form zu wählen, in welcher uns dieselbe am leichtesten zugänglich und am handlichsten ist, der Quarzsand. Die Kieselsäure bildet mit den Eisenoxyden leicht schmelzbare chemische Verbindungen, sogenannte Schlacken. Wiederholt man daher die Experimente 2) und 3) genau wie oben angegeben, nur mit der Abänderung, dass man vor dem Zusammenlegen der Stücke die eine gefeilte Fläche mit einer dünnen Schicht feinen Sandes bestreut, so werden die gebildeten Oxydschichten mit dem Sand zusammenschmelzen und während des Hämmerns als leichtflüssige Schlacke allerseits weggespritzt werden, so dass die hierdurch blank werdenden Berührungsflächen in unmittelbaren Contact mit einander kommen und zusammenschweissen werden.

Wollte man bei dem Versuche 1) die Berührungsflächen durch eine Sandschicht trennen, so könnte dies nur schädlich wirken, weil keine Oxydschicht vorhanden ist, und die Schweissung würde, ähnlich wie durch die reine Oxydschicht, unvollständig vor sich gehen.

Nach Obigem erscheint es auffallend, dass man das Schmiedeeisen ohne hinzugefügtes Flussmittel und ohne Abschluss der Luft packetiren und schweissen sieht. Hierbei tritt jedoch ein anderer Umstand ins Mittel. Das Schmiedeeisen enthält sein Flussmittel in sich selbst — einmal dadurch, dass das zur Herstellung des Schmiedeeisens zur Verwendung kommende Roheisen gewöhnlich ziemliche Quantitäten Silicium enthält, dann durch den Kieselsäure- und Phosphorgehalt des Futters der Puddelöfen, und überhaupt durch seine ganze Fabrikationsmethode ist dasselbe, nicht nur in seinem Innern (in den Zwischenräumen der Fasern), sondern auch auf der Oberfläche mit kieselsauren (auch phosphorsauren) Eisenverbindungen imprägnirt, welche beim Schweissen als Flussmittel dienen. Diese verbinden sich mit den beim Erhitzen der Schmiedeeisenstäbe auf deren Oberfläche neu entstehenden Oxydschichten, und diese neue Verbindung (Schlacke) wird beim Hämmern oder Walzen im flüssigen Zustand ausgespritzt. Man erkennt mithin, dass der Einfluss der Kieselsäure beziehentlich des Sandes sich wie ein rother Faden durch die gesammte Eisenfabrikation hinzieht. Betrachte man nun die Rolle etwas näher, welche die Kieselsäure beim Puddeln spielt. Der Puddelprocess ist ein Schweissprocess vom Augenblick des Luppenbildens an, und da, wie aus Vorstehendem erhellt, zu jeder guten Schweissung, welche unter Zutritt der Luft stattfinden soll, ein Flussmittel erforderlich ist, so muss zur Erzielung eines gut geschweissten Eisens im Puddelofen während des Luppenmachens eine leichtflüssige Schlacke vorhanden sein, welche auf dem Gang der Luppe zum Hammer und während des Hämmerns noch nicht erstarrt. Denn nur dann findet vollständige Schweissung statt, wenn beim Hämmern alle in den Zwischenräumen der Luppe befindlichen Schlackentheilchen rein ausgespritzt werden, damit sich die blanken Eisenflächen berühren. Man erinnert sich noch der Schwierigkeiten, welche die Puddelarbeit anfänglich zu überwinden hatte, und der unzähligen angepriesenen Zusatzmittel zur Verbesserung des Eisens. Mit Ausnahme derer, welche den Zweck hatten, das Eisen stahlartig zu machen, werden sie alle wohl nur dazu beigetragen haben, die Leichtflüssigkeit der Schlacke zu erhöhen. Dielben wurden gewöhnlich gegen das Ende des Processes zugesetzt, und dies mit Recht, weil sie sonst das Wegschmelzen des Futters veranlasst hätten, während sie sich blos mit der schon geschmolzenen Schlacke mischten und mit ihr vereint die Luppe durchdrangen.

Es bleibt zu erwägen, ob diese Methode sich nicht auch für rotirende Puddelöfen eignen würde, um die übermässige Hitze in denselben unnöthig zu machen. Reinstes Eisenoxyd ist das beste Futter für rotirende Puddelöfen, wegen seiner Feuerbeständigkeit, und weil es die Unreinheiten der Eisens begierig aufnimmt. Das Eisenoxyd wirkt indessen

gegen das Ende des Puddelprocesses eben wegen seiner Feuerbeständigkeit schädlich auf die Luppenbildung. Man pflegte wohl im Anfang etwas unreine kieselige Schlacke in den Puddelofen zu werfen, um einen gewissen Grad von Leichtflüssigkeit und ein Schlackenbad zu erzielen, in welchem sich das Eisen hin- und herbewegt. Es steht indessen ausser Frage, dass die Qualität der erzeugten Luppe um so besser ist, je reiner die Schlacke war. Man ist daher genöthigt, während des Luppenmachens eine äusserst intensive Hitze in dem Puddelofen zu unterhalten, um ein einigermaassen flüssiges Schlackenbad zu haben. Hieraus entstehen aber folgende Uebelstände: Die in den Zwischenräumen und auf der Oberfläche der Luppe abgelagerte, sehr strengflüssige Schlacke erstarrt, wenn die Luppe den Puddelofen verlassen hat, sehr schnell; die Luppe bleibt unganz, zerfällt häufig schon auf dem Weg zum Hammer und bleibt nach dem Hämmern voll von Schweissnähten. Nebenbei wird durch die enorm hohe Temperatur das Futter und der Ofen sehr bald zerstört und beide erheischen häufige, kostspielige Reparaturen. Wirft man dagegen einige Handvoll Sand in den Puddelofen, wenn das Eisen anfängt, sich zu ballen, so kann dies nur vortheilhaft sein, ohne die Qualität der Luppe zu verschlechtern. Man vermeidet dadurch die hohe Temperatur, Futter und Ofen werden nur wenig angegriffen, und die Luppe füllt sich mit dünner, leichtflüssiger Schlacke. Als Beweis dafür, dass dadurch die Qualität des Eisens nicht verschlechtert wird, mögen die Resultate der beiden nachstehend verzeichneten Versuche dienen.

a) Eine kleine Quantität geschmolzenes Cleveland-Roheisen von etwa 1,25 Proc. Phosphorgehalt wurde unter Zusatz von etwas Hammerschlacke in einem bedeckten Schmelztiegel ungefähr 1/4 Minute lang heftig geschüttelt und dann analysirt.

b) Der Versuch I wurde ganz ebenso wiederholt, mit der Abänderung, dass anstatt reiner Hammerschlacke ein Gemenge von 80 Proc. Hammerschlacke und 20 Proc. Sand zugesetzt wurde. Das Resultat der Analysen war folgendes:

	Versuch I.	Versuch II.
Kohlenstoff . .	2,40 Proc.	3,00 Proc.
Silicium . . .	Spuren	Spuren
Phosphor . . .	0,12 Proc.	0,04 Proc.

Es geht hieraus hervor, dass durch den Zusatz von Sand die grössere Abnahme an Phosphorgehalt erzielt worden und dass dieselbe wohl eher der lebhaften Bewegung der geschmolzenen Masse, als der hohen Temperatur zuzuschreiben ist. Es führt dies zu dem Schlusse, dass eine verbesserte, namentlich auf die Bewegung der zu verarbeitenden Massen gerichtete Construktion des rotirenden Puddelofens, sowohl in Bezug auf die Qualität des Produktes als auf die Erhaltung des Ofens, bessere Resultate liefern wird als die grosse Hitze. Was die Möglichkeit betrifft, Fertigeisen innerhalb gewisser Grenzen ohne Packetirung herzustellen, so mag hier auf die bisher bei Hopkins, Gilkes und Comp. in Middlesbrough erzielten Resultate verwiesen werden. Wie das Ergeb-

niss bei Verarbeitung grosser Massen sein wird, vermag nur die Anlage einer kostspieligen Maschinerie zu entscheiden.

Die Arbeit le Chatelier's über das Vorhandensein von Schlacke im Puddeleisen, über welche wir eine kurze Notiz [1]) brachten, ist nun ausführlich veröffentlicht worden [2]). —

Valton [3]) macht auf einen rothbrüchigen Zustand des Eisens aufmerksam. Vor einiger Zeit war der Verf. in Sibirien auf den Hütten des Fürsten Demidoff, um eine Bessemer-Anlage in Gang zu setzen und gleichzeitig zu versuchen, ob die Stahlbereitung nach dem Martinprocess mit rohem Holz als Brennstoff daselbst auszuführen sei. Unter Stahl versteht Verf. geschmolzenes Eisen (Flusseisen); die Aufgabe bestand darin, durch ein geschmolzenes Metall nach den neuen Methoden, die in Bezug auf Brennstoff so ökonomisch sind, das Schmiedeeisen des Urals zu ersetzen, das nach den alten Methoden erzeugt wird. Dank der Anwendung von reichem Ferromangan konnte Verf. mit dem Bessemerprocess, wie mit dem Martin's ebenso weiches Flusseisen erlangen, wie es die besten Stabeisensorten der Franche-Comté-Schmiede sind, und die es in allen Fällen der Anwendung vollständig ersetzt. Bei jeder Schmelzung stellte man, unabhängig von dem zu Terre noire üblichen Probesystem, eine kleine Stange von ca. 20 Millim. Breite und 7 Millim. Stärke her; ein Ende derselben wurde im Schmiedefeuer bis auf Weissglühhitze erwärmt und dann allmälig durch Hammerschläge wieder zusammengebogen. Dies ist ein einfaches und rasches Mittel, um zu sehen, ob und welche Farbe das Metall besitzt, welcher Temperatur es entspricht. Bei den ersten Versuchen ist man nun dahin gelangt, dass die Stange, die sich ohne Fehler vollkommen bis zum dunkelrothen Theil bog, etwas weiter bei einer Temperatur brach, die man blau nennen kann, weil der Bruch diese Schattirung bewahrt, während sie sich noch vollkommen biegen liess und zwar ohne Risse bis zum kalten Theil. Alle folgenden Versuche lieferten dasselbe Resultat, welches das Hüttenpersonal ausserordentlich überraschte. Zuerst nahm man an, dass diese Eigenthümlichkeit den Flusseisensorten aus Roheisen von Tagilsk anhafte und man war schon geneigt, sie der geringen Kupfermenge, die man fast immer darin findet, zuzuschreiben, als man auf die Idee kam, auf gleiche Weise zu behandeln: Holzschmiedeeisen von Tagilsk, 1770 hergestellt und im metallurgischen und mineralogischen Museum aufbewahrt; andere Eisensorten des Urals in Stangen und Blechen, aus verschiedenen Erzen hervorgegangen; weiche Bessemer- und Martineisensorten von den Hütten zu Terre noire; weiche englische Stahlsorten; gute englische Eisenschienen von unbekannter Herkunft. Alle diese Proben gaben gehämmert,

1) Jahresbericht 1876 p. 85.

2) Annal. de chim. et de phys. (5) VIII p. 142 (im Auszuge Dingl. Journ. CCXXII p. 396).

3) Valton, Bullet. de la soc. de l'industrie minérale 1875; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1877 Nr. 3 p. 25.

lang und quer gewalzt dasselbe Resultat. Man erfuhr dann von den Arbeitern, dass sie diese Eigenthümlichkeit seit undenklichen Zeiten vollkommen kannten, und dass die, welche z. B. auf dem Hammer dünne Bleche bearbeiten, aufhören, um das Stück erkalten zu lassen, wenn es, sei es durch Erkaltung, wenn sie warm arbeiten, oder durch Erwärmung, wenn sie kalt arbeiten, sich dieser Temperatur nähert. Verf. hat seitdem erfahren, dass Versuche mit schwedischen Eisen- und Stahlsorten erster Qualität ganz ebenso ausgefallen sind. Aus allen diesen Thatsachen scheint zu folgen, dass alle Stabeisensorten und die weichen Stahlarten, wie ausgezeichnet sie sonst auch sein mögen, bei einer Temperatur unter Dunkelroth leicht und plötzlich brechen; dieselbe muss zwischen 300 und 400° liegen und ist diejenige, bei welcher Holz in Berührung mit dem Metall zu brennen beginnt.

In gewissen Fällen kann Eisen und Stahl bei einer der obigen analogen Temperatur Einwirkungen ausgesetzt sein, so die Kesselbleche, Feuerwaffen, schlecht geschmierte Achsen; sie können über 300° heiss werden und das Metall kann dann plötzlich, unvorhergesehen, einen grössern oder kleinern Theil seiner berechneten Widerstandsfähigkeit gegen den Bruch verlieren. Nach der Meinung des Verf. müsste man in dieser Beziehung eine Reihe methodischer Versuche machen, um diesen Verlust an Widerstandsfähigkeit des Eisens und Stahls in den angegebenen Verhältnissen zu bestimmen und zu messen. Ist diese Eigenschaft eine wirkliche und allgemeine, so ist es nöthig, sie zu kennen, um daraus folgenden Unglücksfällen vorzubeugen. —

Aus einem Vortrage von William Siemens[1]) im *Iron and Steel Institute* (siehe Stahl) berührte der Vortragende den gegenwärtigen Standpunkt der Darstellung des Schmiedeeisens. Während Stahl nach und nach das Schmiedeeisen in vielen Anwendungen verdrängt, bemüht man sich andererseits, dem Schmiedeeisen durch Verbesserung des Puddelprocesses eine unabhängige Stellung zu verschaffen. Das mechanische Puddeln hat lange Zeit zu seiner Entwickelung bedurft; so haben Tooth, Yates und Menelaus den Weg gebahnt und Danks, Spencer, Crampton u. A. sind ihnen in neuerer Zeit in derselben Richtung gefolgt. Hauptsächlich aber den andauernden Bemühungen von Heath, sowie von Hopkins Gilkes & Co. ist es zu danken, dass dass mechanische Puddeln mit bedeutendem Erfolg ausgeführt worden ist. Diese Versuche bezogen sich auf Puddeln in Oefen, die sich um eine horizontale Achse drehen, doch ist auch vielfach versucht worden, in festen Puddelöfen mittelst mechanisch bewegter Rührhaken zu arbeiten, sowie Oefen zu verwenden, die sich um eine geneigte Achse drehen; in letzterer Beziehung sind Maudslay, Sir John Alleyne und Pernot zu nennen. Die Hauptschwierigkeit bei Anwendung eines rotirenden Ofens liegt in Beschaffung eines Futters, das der Einwirkung von kieselsäurereichen Schlacken genügend wider-

1) William Siemens, Deutsche Industriezeit. 1877 p. 206.

steht; das in den rotirenden Ofen gebrachte Roheisen muss daher möglichst frei von Kieselsäure sein. Dadurch, dass man das Roheisen in flüssigem Zustande in den Ofen bringt, beseitigt man die Kieselsäure, die in Form von Sand dem Roheisen anhaftet, doch hat man sich neuerdings bemüht, und wohl mit Erfolg, das Roheisen auf seinem Weg vom Hohofen zum Puddelofen einem einfachen Feinprocess zu unterwerfen, um das mit dem Eisen verbundene Silicium zu entfernen; in Belgien hat sich Hamoir damit Jahre lang beschäftigt, während in England Lowthian Bell den Bessemerkonverter zur Erreichung dieses Zweckes in Anspruch genommen hat. Bei Anwendung des halbgefeinten Metalls hält nicht nur das Ofenfutter besser, sondern es wird auch die tägliche Produktion des Ofens bedeutend erhöht und die Qualität des Metalls verbessert. Das so dargestellte Metall soll ohne Wiedererhitzung sofort zu Eisenbahnschienen ausgewalzt werden, die dann durch Einsetzen gehärtet werden sollen, in ähnlicher Weise wie es vor einigen Jahren von Dodds in Südwales ausgeführt wurde. Diese Schienen sollen in Bezug auf Qualität mit stählernen concurriren, es fragt sich aber, ob die grössere Widerstandsfähigkeit nicht auf Kosten der Zähigkeit erkauft wird und ob die Schienen bezüglich des Preises mit den Stahlschienen werden concurriren können. Im Jahre 1873 [1]) — sagte Siemens weiter — legte er dem Eisen- und Stahlverein einen Plan vor, Schmiedeeisen direkt aus dem Erz in einem mit Gasfeuerung versehenen rotirenden Ofen von besonderer Construktion zu erzeugen. Dieser Process wurde damals erst in kleinem Maassstab in des Verf. Versuchsstahlwerk in Birmingham ausgeführt, seitdem ist er in Towchester und in Canada im Grossen betrieben worden und obgleich die bisherigen Resultate von geschäftlichem Standpunkt aus noch nicht als ganz befriedigend angesehen werden können, so habe, sagt der Verf., er doch keinen Grund, an dem schliesslichen Erfolg zu verzweifeln. Es wird nach diesem Verfahren Eisen, das fast vollständig frei von Schwefel und Phosphor ist, aus Erzen gewonnen, die eine ansehnliche Menge dieser Verunreinigungen enthalten. Wenn Stahl erzeugt werden soll, so werden die Luppen, welche aus dem rotirenden Ofen kommen, entweder direkt in das Metallbad eines offenen Herdofens gebracht, oder sie werden zuvor in der Luppenquetsche oder unter dem Hammer gegänzt, um die Schlacke daraus zu entfernen, welche andernfalls manche im Erz enthaltene Unreinigkeiten in das Metallbad bringen und die Erzielung einer vorzüglichen Stahlqualität verhindern würde. (Wie F. Osann im „Berggeist" mittheilt, sind vor 2 bis 3 Jahren auf dem Stahlwerk der Dortmunder Union in Steele Versuche mit dem Siemens'schen Rotator gemacht worden und es haben auch einige der grössten rheinisch-westfälischen Werke erhebliche Quantitäten von ihren eigenen und von fremden Erzen an das Versuchswerk von W. Siemens in England gesendet, um mit diesen Erzen die Methode probiren zu lassen. Der Erfolg aller dieser Versuche ist jedoch, weil im hohen Grade un-

1) Jahresbericht 1873 p. 95.

ökonomisch, bislang nicht der Art gewesen, um die betreffenden Werke zur Einführung dieser Methode zu veranlassen, wenn auch bei derselben ein phosphorärmeres Produkt erzeugt werden mag, als durch den Hohofenprocess und die nachherigen Frischoperationen. Die Red.)

Die Berg- und hüttenm. Zeit. [1]) bringt eine detaillirte Beschreibung der Fabrikation schmiedeeiserner Röhren (Gasröhren, Siederöhren), die eine fühlbare Lücke in der technologischen Literatur ausfüllt.

C. Stahlerzeugung.

Die Feststellung des Begriffs „Stahl“ [2]) hat auch im verflossenen Jahre die Metallurgen beschäftigt. So äussert sich Adolf Schmidt [3]) (in Heidelberg) über diese Frage in folgender Weise. Seit längerer Zeit bestreben sich einige französische und amerikanische Metallurgen, die bisherige Definition des Stahls zu verändern. Um die Nothwendigkeit einer solchen Veränderung darzuthun, wird gewöhnlich angegeben, der Begriff „Stahl“ sei niemals ein klar und gleichheitlich bestimmter gewesen, die metallurgischen Schriftsteller seien niemals über die Bedeutung des Begriffes untereinander einig geworden. Wenn man indessen in älteren sowohl als in neueren Lehrbüchern der Metallurgie über diesen Punkt nachliest, findet man, dass zwar der eine oder der andere Autor auf diese oder jene Eigenschaft des Stahles besonderes Gewicht gelegt hat, dass aber die Eigenschaften des Stahls in ihrer Gesammtheit schon seit langen Jahren überall in übereinstimmender Weise erwähnt erscheinen. Als Eigenschaften, welche den Stahl vom Schmiedeeisen unterscheiden, werden aufgeführt: Carburirungs-Procente $^1/_2$—2, körnige bis dichte, faserfreie Struktur, bedeutende Festigkeit, Steifigkeit und Elasticität, ferner eine gewisse natürliche Härte und grosse Härtungsfähigkeit. Man findet zugleich angegeben, dass diese Eigenschaften mit steigendem Carburirungsgrad an Stärke gewinnen, dass sie also wesentlich von diesem Carburirungsgrade abhängen. In Folge letzteren Umstandes haben Manche den Stahl kurzweg definirt als ein schmiedbares Eisencarburet mit $^1/_2$ bis 2 Proc. Kohlenstoff. Bei Prüfung einer grösseren Anzahl von Eisen- und Stahl-Analysen wird man finden, dass diese Definition, die sich durch ihre Einfachheit und Verständlichkeit auszeichnet, im Allgemeinen den thatsächlichen Verhältnissen entspricht, insbesondere, wenn man in den Begriff „Kohlenstoff“ hierbei auch die Vertreter des Kohlenstoffs, nämlich Silicium, Schwefel und Phosphor, mit einschliesst, wenn man also statt „Kohlenstoff“ etwa setzt „carburirende

1) Berg- und hüttenm. Zeit. 1877 Nr. 9 p. 69; 11 p. 89 (im Auszuge Deutsche Industriezeit. 1877 p. 166 und 173).

2) Jahresbericht 1870 p. 40; 1873 p. 85; 1876 p. 91.

3) Adolf Schmidt, Berg- und hüttenm. Zeit. 1876 Nr. 43 p. 360; im Auszuge Chem. Centralbl. 1877 p. 77.

Substanzen". Letzterer Ausdruck ist zwar hier nicht logisch richtig, aber einfach und bezeichnend.

Dass die als Vertreter erwähnten drei Substanzen wirklich als den Kohlenstoff in den Eisencarbureten theilweise vertretend angesehen werden können, geht daraus hervor, dass Eisencarburete, die mit den gleichen Materialien und Apparaten erzeugt wurden, stets um so weniger Kohlenstoff enthalten, je mehr Silicium, Schwefel und bis zu einem gewissen Grade auch Phosphor darin vorhanden sind. Da der Stahl einerseits in nicht schmiedbare Carburete, andererseits in Schmiedeeisen durch vielfache und vielartige Zwischenstufen übergeht, so ist es selbstverständlich, dass die in obiger Definition angegebenen Zahlengrenzen nicht in pedantisch scharfer Weise aufgefasst werden können.

Geht man, fährt der Verf. fort, nun davon aus, was in der Praxis seither unter Stahl verstanden wurde, so stelle man sich vor, man bringe ein beliebiges Stück eines geschmiedeten Eisencarburets zu einem Eisenhändler oder Fabrikanten mit der Bitte, zu bestimmen, ob dasselbe Schmiedeeisen sei oder Stahl. Der Befragte wird ohne Zweifel die Oberfläche des Schmiedestückes besichtigen und wird, wenn diese der Länge nach verlaufende Rauhigkeiten besitzt, dasselbe für Schmiedeeisen, wenn dagegen die Oberfläche dicht und glatt ist und etwa einen bläulichen Schein zeigt, dasselbe für Stahl zu halten geneigt sein, jedoch dasselbe zur sicheren Bestimmung einem guten Schmied übergeben. Letzterer wird das Stück wohl zuerst zu biegen und zu brechen suchen und, sofern ihm dies gelingt, den Bruch besehen, ob derselbe faserfrei und körnig ist. Jedenfalls aber wird er das Stück zur Rothglut erhitzen und in Wasser kühlen, um sodann die Härte und das Korn zu untersuchen. Ist der Bruch körnig oder dicht und die durch das Härtungsverfahren angenommene Härte bedeutend, so wird er das Stück für Stahl halten; zeigen sich dagegen Fasern im Bruch und bleibt das Stück weich und zähe nach der Abkühlung bei Rothglut, so wird er es für Schmiedeeisen erklären. Zeigt das Stück aber eine rein körnige Struktur, ohne sich in ansehnlichem Grade zu härten, so wird er dasselbe, je nach Umständen, für Feinkorneisen oder stahlartiges Eisen, oder Halbstahl, oder weichen Stahl, oder wie man diese Zwischenmaterialien alle heissen mag, erklären. Man sieht hieraus nicht nur, dass der Praktiker heutzutage genau weiss, was er unter Stahl zu verstehen hat, sondern auch, dass er die rein körnige Struktur und die Härtungsfähigkeit als dessen wesentlichste Merkmale betrachtet, und man kann versichern, dass ihm die reinsten Theoretiker hierin seither vollkommen beigestimmt haben, weil ihre eigenen Anschauungen und Definitionen sich im Einklange damit befinden.

In der That nimmt das von Natur grobkörnige Schmiedeeisen fast immer bei der Bearbeitung eine fasrige oder hackige Struktur an und, wenn dies nicht geschieht, zeigt es nichtsdestoweniger einen hackigen Bruch, wenn es langsam gebrochen wird, weil dabei die weichen Körner gewaltsam in die Länge gezogen werden. Stahl wird dagegen durch Bearbeitung nur feinkörniger und dichter und verleugnet auch diese

Struktur niemals im Bruche. Zwischengeartete Eisencarburete zeigen sich um so hackiger im Bruch, je niedriger sie carburirt sind. Jedenfalls hängt die Korngrösse und überhaupt die mehr oder minder deutliche Körnigkeit mit dem Grade der Carburirung zusammen. Denn, wenn man auch annimmt, wie in neuerer Zeit gewöhnlich angenommen wird, dass eingemengte Schlacke die Faserbildung entweder veranlasst oder doch bedeutend begünstigt, so ist andererseits doch nicht zu leugnen, dass ein niedrig carburirtes, weiches Korn sich leichter in die Länge zieht, als ein hochcarburirtes hartes, und dass in geschmolzenen Materialien um so mehr Schlacke zurückbleibt, je schwerer schmelzbar, d. i. je niedriger carburirt sie sind. Man sieht, dass sich in allen Fällen der Einfluss der Carburirungsstufe geltend machen muss.

Dass das zweite der beiden wichtigsten Erkennungsmerkmale des Stahles, nämlich die Härtungsfähigkeit, hauptsächlich vom Gehalt an gebundenem Kohlenstoff abhängt, darüber sind, soviel bekannt, von neueren Hüttenleuten niemals Zweifel erhoben worden. Die Härtung hängt jedoch ausserdem von dem Grade der Erhitzung ab. Man kann auch Schmiedeeisen oberflächlich härten, wenn man es weissglühend in kaltes Wasser taucht. Es finden auch hier, wie bei allen anderen Eigenschaften der Eisencarburete allmälige Uebergänge statt, welche von dem Grad der Carburirung abhängen.

Aus allem Obigen leuchtet ein, dass die Theoretiker und die Praktiker bisher über den Begriff von Stahl aus dessen Unterscheidung vom Schmiedeeisen im Wesentlichen einig waren. Man anerkannte

α) als Schmiedeeisen ein schmiedbares Eisencarburet mit weniger als etwa $^1/_2$ Proc. carburirender Substanzen, durch Bearbeitung fasrig werdend, nicht härtbar bei Rothglut,

β) als Stahl ein schmiedbares Eisencarburet mit etwa $^1/_2$ bis 2 Proc. carburirender Substanzen, durch Bearbeitung feinkörnig werdend, härtbar bei Rothglut.

Schon die weiten hierbei angegebenen Grenzen der Carburirung deuten an, dass zwischen beiden Materialien ein Uebergang stattfindet, und dass es deshalb Eisencarburete geben muss, welche Zwischenstufen darstellen und welche man theils Schmiedeeisen, theils Stahl benennen kann, wenn man es nicht etwa vorzieht, denselben besondere Namen beizulegen. Allein, sowie zwischen bituminöser Steinkohle und Anthracit sich alle möglichen Uebergänge in der Natur vorfinden und dennoch Steinkohle von Anthracit zu unterscheiden ist und unterschieden wird; sowie die blaue Farbe ganz allmälig in die grüne übergeht und dennoch blau eben blau bleibt und grün grün, — ebenso sind auch Stahl und Schmiedeeisen, obgleich durch Uebergänge verbunden, dennoch in ihren bestimmter ausgeprägten Varietäten streng von einander geschieden, wenn sich auch scharf abgrenzende Definitionen für beide eben so wenig geben lassen und eben so wenig nöthig sind, als bei Steinkohle und Anthracit, als bei grün und blau. Das Vorhandensein von unbestimmbaren Uebergangsformen kann also keinen genügenden Grund abgeben für

Veränderung der bisherigen Begriffe, eine Veränderung, welche eine unsägliche Verwirrung in der Industrie, in der Wissenschaft, insbesondere aber in der technischen Literatur auf lange Zeit hervorbringen müsste.

Die eisenhüttenmännische Nomenclatur, wie sie sich gegenwärtig darstellt, scheint demnach dem Verf. einer Aenderung keineswegs zu bedürfen, vielmehr in einer ziemlich befriedigenden Lage zu sein. Die Theoretiker wissen was Stahl ist und was Schmiedeeisen, und die Praktiker vermögen beide durch höchst einfache Mittel von einander zu unterscheiden. Die zwischen Stahl und Schmiedeeisen in der Mitte liegenden Eisencarburete werden jetzt in grossem Maassstabe dargestellt und verwendet. Sie haben die Berechtigung Namen zu erhalten und sie haben bereits durch die Fabrikanten solche Namen erhalten, gegen die sich auch von wissenschaftlicher Seite nichts Erhebliches einwenden lässt, wie Feinkorn, Puddelstahl, Bessemerstahl u. s. f. Dass die Fabrikanten ihren zwischenartlichen Erzeugnissen meist lieber den Namen „Stahl“ beilegen als den Namen „Eisen“, liegt in der Natur der Sache, da man im gewöhnlichen Leben sich daran gewöhnt hat, Stahl für etwas Besseres anzusehen, als Schmiedeeisen, und die stahlartigen Eisensorten auch für die Zwecke, wozu sie verwendet werden, wirklich besser sind. Weitaus die meisten Puddel-, Bessemer-, Martin- etc. Stahle besitzen bei jedem Grad der Bearbeitung eine durchaus körnige, stahlartige Struktur. Wenn viele davon statt $^1/_2$ nur $^1/_3$ Proc. carburirende Substanzen enthalten und wenn die meisten statt bei Rothglut erst bei Gelbglut sich härten lassen, so deuten diese Abweichungen eben ihre Zwischenstellungen an. Sie nähern sich dafür in anderen Eigenschaften, wie z. B. Elasticität und Festigkeit mehr dem Stahl. Die Zwischenstellung dieser Erzeugnisse ist in ihren Benennungen dadurch genügend angedeutet, dass man die Wörter „Puddel“, „Bessemer“ u. s. w. dem Worte „Stahl“ beisetzt.

Wenn man durch den Bessemer- und andere Processe mit besonderer Kunst und Vorsicht auch solche Produkte darstellen kann, welche dem Schmiedeeisen in jeder Beziehung näher stehen als dem Stahl, so scheint selbst dies kein genügender Grund zu sein, die von den Fabrikanten bevorzugten gemeinsamen Namen zurückzuweisen. Die seltene Darstellung derartiger Produkte zeigt, dass sich die betreffenden Processe dazu nicht besonders eignen. Ueberhaupt darf die Wissenschaft der Praxis gegenüber in solchen Dingen nicht allzu pedantisch verfahren und hat es bisher nicht gethan. Man findet in den neueren Lehrbüchern und Schriften z. B. den Namen „Bessemer-Stahl“ dem früher in England beliebten „Bessemer-Metall“ allgemein vorgezogen. Es ist dies eine im Ganzen harmlose Verwilligung, welche die Wissenschaft der Praxis gemacht hat. Da überdies das Wort „Metall“ in dieser Verbindung etwas zu unbestimmt klingt und zu Unklarheiten führen konnte, so hat auch die Wissenschaft durch diese Nachgiebigkeit gewonnen.

Aus ähnlichen Gründen, wie den soeben entwickelten, ist auch nicht viel dagegen einzuwenden, dass man die allermeisten oder gar alle

geschmolzenen, schmiedbaren Eisencarburete als Stahl bezeichnet, vorausgesetzt, dass man sie durch Beisätze näher charakterisirt. Denn alle diese geschmolzenen Carburete neigen sich entschieden zu körniger Struktur und stahlartigem Ansehen, und haben nach der Bearbeitung meist eine etwas grössere Festigkeit und grössere natürliche Härte als die entsprechenden nicht geschmolzenen, wenn sie auch oft nur schwierig härtungsfähig sind.

Für alle diese Zwischenarten einen gemeinschaftlichen Ausdruck in die Wissenschaft einzuführen, vorausgesetzt, dass man einen passenden finden kann, würde die Nomenclatur in schätzenswerther Weise bereichern. Allein die Definitionen würden hierdurch kaum an Schärfe gewinnen, weil man sodann die Definitionsgrenzen zwischen dem neuen Begriff und „Stahl“ einerseits, und zwischen dem neuen Begriff und „Schmiedeeisen“ andererseits eben so wenig genau durch Zahlen oder sonstwie festsetzen könnte, als man jetzt diejenigen zwischen den Begriffen „Schmiedeeisen“ und „Stahl“ zu bestimmen vermag. Das dies auch nicht nöthig ist, wurde oben gezeigt.

Nachdem der Verf. im Vorstehenden den jetzigen Zustand der Stahl-Nomenclatur, wie er sich in naturgemässer Weise von selbst entwickelt hat, darzulegen versucht hat, sucht er zu erörtern, in welcher Weise einige neuere Metallurgen diese Nomenclatur zu verändern bestrebt sind. Sie wollen den Begriff von Stahl beschränken auf solche schmiedbare Eisencarburete, welche durch den flüssigen Aggregatzustand hindurchgegangen sind, also in der Hauptsache auf den Tiegelstahl, den Bessemerstahl und den Martinstahl. Diese Erzeugnisse hat man bisher meist unter der gemeinsamen Bezeichnung „Gussstahl“ zusammengefasst und es ist mir nicht begreiflich, wesshalb man hiermit nicht sollte zufrieden sein. Durch die gewünschte Veränderung würde das Wort „Gussstahl“ überflüssig, während gleichzeitig für die härtungsfähigen Eisencarburete eine neue gemeinsame Bezeichnung geschaffen werden müsste, da die Praxis eine solche nicht entbehren kann. Die Neuerung erscheint dem Verf. in dieser Beziehung als eine „Wortklauberei“. Auch sei nicht einzusehen, weshalb man gute, in ihren Eigenschaften von den Gussstahl-Arten kaum zu unterscheidende Erzeugnisse, wie Puddelstahl und Herdstahl, von der Bezeichnung „Stahl“ ausschliessen möchte. Man denke sich ein Stück jenes als trefflich bekannten kärnthnerischen Herdstahles, körnig, gleichförmig, härtbar, von grosser Elasticität und hoher absoluter Festigkeit. Die neue Definition nennt dies nicht mehr Stahl, sondern Schmiedeeisen und wirft es somit zusammen mit einer Reihe von fasrigen, nicht härtbaren Carbureten von verhältnissmässig sehr geringer Tragkraft. Schmilzt man aber das erwähnte Stahlstück in einem Tiegel und hämmert es sodann, bis es seine frühere Dichtigkeit und Korngrösse wieder erlangt hat, so soll dasselbe Stück, welches also physikalisch und bei einiger Vorsicht im Wesentlichen auch chemisch dieselben Eigenschaften besitzt, die es vorher besass, nunmehr erst nach der neuen Definition „Stahl“ heissen. Man sieht, dass diese

Definition willkürlich Ungleichartiges zusammenwirft, Gleichartiges trennt, ohne Zweck und ohne Vortheil. Genau betrachtet sei die „neue Definition" gar keine Definition. Denn sie giebt nicht das Wesen des Gegenstandes an, sondern nur die Art seiner Fabrikation. Durch ihre Annahme würde es in vielen Fällen unmöglich werden, Stahl vom Eisen durch bestimmte Merkmale zu unterscheiden. Nicht einmal der Chemiker könnte dies. Man müsste hierzu meist die Entstehungsgeschichte des zu bestimmenden Stückes kennen. Stücke, deren Geschichte man nicht kennt, könnte man grossentheils gar nicht benennen und die Unterscheidung zwischen Eisen und Stahl würde sich bald verwirren und verwischen. Ferner sei es fraglich, ob man, selbst für den Fall, dass es wünschenswerth und erreichbar wäre, die neue Definition in die Wissenschaft einzuführen, glaubt hoffen zu dürfen, dass auch der Praktiker dieselbe annehmen werde. Glaube man in der That, dass die kärnthnerischen Herdstahl- und die rheinischen Puddelstahl-Fabrikanten aufhören werden, ihre vortrefflichen Erzeugnisse „Stahl" zu nennen? Die neue Definition würde die metallurgische Wissenschaft in einen Zwiespalt mit der Praxis versetzen, welcher Zwiespalt der Praxis sicherlich weniger schädlich wäre, als der Wissenschaft. Allerdings zieht die neue Definition eine scharfe Grenze zwischen Stahl und Eisen, was die alte nicht vermag. Allein die so gezogene Grenze bietet keinen andern Vortheil, als den, eine pedantische und äusserlich glatte, innerlich aber unnatürliche und praktisch werthlose Klassifizirung der Eisencarburete in den Lehrbüchern zu ermöglichen, einen Vortheil von höchst zweifelhafter Natur selbst für die Wissenschaft.

Nach der Meinung des Verf.'s sei es am besten, am Bestehenden festzuhalten und es den Fabrikanten zu überlassen, ihre zwischenartlichen Erzeugnisse zu nennen, wie es ihnen beliebt. —

Rich. Åkerman[1]) äussert sich mit Berücksichtigung der von Ad. Greiner[2]) gemachten Vorschläge über die Begründung der Definition des Stahles ebenfalls. Er sagt: Als Greiner's Vorschläge unter die Jurymitglieder der Wiener Ausstellung (1873) vertheilt wurde, ward keine Stimme zur Unterstützung der neuen Ansichten laut, während andererseits auch Niemand sich in Wien mit Bekämpfung derselben befasste. Die Ursache hiervon lässt nicht anders deuten, als dass Jedermann den Vorschlag als unangemessen und keiner Diskussion werth hielt. Da aber seitdem der eine und andere Eisenhüttenmann, z. B. Philippart[3]), Greiner's Auffassung zu theilen scheint, so kann in der Ausbeutung jener Ansicht möglicherweise eine Gefahr liegen, und deshalb sei es eine Pflicht der Andersdenkenden, nach bestem Können einer Veränderung entgegen zu arbeiten, die nach

---

1) Rich. Åkerman, Jern-Kont. Ann. 1876 LXVII Heft 3; Berg- und hüttenm. Zeit. 1876 Nr. 40 p. 337.
2) Jahresbericht 1873 p. 85.
3) Jahresbericht 1876 p. 92.

ihrer Meinung eine Quelle vieler Verwickelungen und Fehlgriffe werden kann.

Der vermeintliche Vortheil des neuen Stahlbegriffs, nach welchem alle schmiedbaren Produkte der Eisenindustrie, die in flüssigem Zustande erhalten werden, Stahl sind, sollte darin bestehen, dass darüber, was Stahl und Eisen sei, kein Zweifel obwalten könnte. Die Verfechter der neuen Idee scheinen aber noch mehr mit ihrer Definition zu bezwecken, nämlich zwischen den schmiedbaren Produkten, die man flüssig darstellt, und denen, die nicht in flüssigem Zustande erhalten werden, eine unzweideutige Grenze zu erlangen; aber diesen Zweck erreicht man ganz gleich, wenn nicht besser dadurch, dass man Dem, was Greiner Stahl nennen will, den Namen „Gussmetall" *(ingot-metal)* beilegt. Die Bessemerschienen zum Unterschied von den Puddelschienen „ingot-rails" zu benennen, schlug zuerst E. Williams vor, und später hat Tunner (1875) die Bezeichnung Ingotmetall für alles Schieneneisen und Stahl befürwortet, die in vollkommen flüssigem Zustande gewesen. Das Wort Gussmetall, das doch unzweifelhaft besser als das Wort Stahl andeutet, dass das Produkt in vollständig flüssigem Zustande gewesen und in diesem in Blöcke ausgegossen worden, besitzt thatsächlich den Vortheil, dass es keinen Anlass zu irgend einer Verwechselung bietet. Durch diese Benennung entsteht nämlich nicht die geringste Verwirrung in den von Alters her angewandten Begriffen von Stahl und Eisen; ist das Metall zu Folge seiner auf ganz anderen als der Schmelzung beruhenden Eigenschaften, entsprechend der alten Anschauungsweise, Stahl oder Schmiedeeisen, so wäre „Gussstahl" *(ingot-steel)* oder „Gusseisen" *(ingot-iron)* zu benennen.

Dagegen würde Greiner's neuer Stahlbegriff, ohne die Grenzen zwischen geschmolzenen und nicht geschmolzenen Produkten besser als das Wort Gussmetall bestimmen zu können, grosse Unsicherheit und viele Verwechselungen veranlassen; es ist vielmehr klar, dass man, ginge Greiner's Vorschlag durch, lange Zeit hindurch darüber in Ungewissheit bliebe, was in jedem besonderen Falle mit dem Wort Stahl gemeint sei, da die Einen Stahl nach dem alten und die Anderen nach dem neuen Begriffe charakterisiren würden. Noch schlimmer aber ist es, dass es den Verfechtern der neuen Definition nicht einmal glückte, die mit ihrem Vorschlag vereinigte Ungewissheit und Verwirrung zu einer Zeitfrage zu machen; indem dieselben zu glauben scheinen, dass die neue Definition durch ihre Bestimmtheit vollständige Klarheit schaffen sollte, haben sie sich in Wirklichkeit veranlasst gesehen, Benennungen, wie Cement- und Puddelstahl, stahlartiges Eisen u. s. w. beizubehalten, und sollte dies fernerhin nöthig bleiben, so müsste man ja, falls deren Stahldefinition Annahme fände, sogar für alle Zeit sich der Hoffnung auf Klarheit entschlagen.

Die Verfechter der neuen Idee beklagen sich über die Schwierigkeiten, auf Grund der gegenwärtigen Bestimmungen darüber entscheiden zu können, ob ein Metall Stahl oder Schmiedeeisen zu nennen sei; hier-

bei scheint ihnen aber gar nicht beizukommen, dass man, soll man einen Begriff von den Eigenschaften ihres „Stahls“ erlangen, Bezeichnungen wie extraweich, weich, halbweich bis halbhart, hart und sehr hart hinzufügen muss.

Die Grenze zwischen Gusseisen und Gussstahl liegt bei dem halbweichen bis halbharten Stahl der neuen Ansichten. Zu leugnen ist dabei freilich nicht, dass von verschiedenen Personen, je nachdem sie sich mehr an den Härtungsgrad oder an eine andere Eigenschaft wie das Schweissvermögen halten, der Eine dasselbe Produkt zum weichen Gussstahl, der Andere zum harten Gusseisen rechnen kann, aber dieselbe Ungelegenheit hat sich seit Herstellung des ersten Puddelstahls bei Einreihung der Puddelprodukte geltend gemacht; aber den Männern der neuen Schule ist es eben so wenig geglückt, diese Schwierigkeit zu überwinden, wie sie verhüten können, dass ein Stück ihres „Stahls“ von dem Einen weich, von dem Andern halbweich genannt werde. Und welche wirkliche Ungelegenheit hat man schliesslich davon, dass eine Eisenbahnschiene, die der Eine Gussstahlschiene nennen will, von einem Andern Gusseisenschiene genannt wird, wenn man nur immer darüber einig ist, dass es eine Gussschiene ist; weder Fabrikationsbücher, statistische Angaben, Zolltaxen noch Anderes dergleichen gründet sich auf den Begriff von Stahl und Eisen, sondern auf denjenigen von Gussmetall oder Nichtgussmetall. Eigenthümlich genug glauben Greiner und Philippart, dass weiches Gusseisen für Kesselbleche und dergleichen leichter Vertrauen gewinnen würde, wenn ihre Stahldefinition Annahme fände. Der Verf. glaubt gerade das Gegentheil, denn derjenige, der von jeher daran gewöhnt gewesen, unter Stahl ein hartes und verhältnissmässig sprödes Produkt zu verstehen, würde wohl, wenn er ein weiches und sehr dehnbares Material braucht, mehr Vertrauen zu einer unversuchten Waare haben, die man unter dem Namen von weichem Gusseisen anbietet, als zu einer anderen, die weicher Stahl heisst, eine Benennung, die für die Meisten auch fernerhin ein verhältnissmässig hartes Produkt bezeichnet. Die Sicherheit würde stets grösser sein, nähme man die Benennung Gussmetall an, denn ein Producent kann niemals das Recht haben, unter weichem Gusseisen ein gleich hartes Produkt zu verstehen, wie er es mit „weicher Stahl“ bezeichnen kann.

Wenn Holley zum Nachweise der Unhaltbarkeit des alten Systems fragt, ob es einen Grund gäbe, den Theil eines Gussstückes, den man zu einer Schiene verwalzt, Eisen zu nennen, während man einen andern Theil desselben Stückes, das man zur Herstellung eines gehärteten Werkzeugs verwendet, Stahl nennt, so schiesst er über das Ziel hinaus, denn Niemand hat je in Frage gestellt, dass der Unterschied zwischen Stahl und Eisen darin bestehen soll, dass jener gehärtet und dieses ungehärtet ist, sondern die Frage ist nur die, ob ein Material sich härten lässt. Ist eine Gussschiene so hart, so muss sie natürlich eben so gut stählern genannt werden, wie das aus demselben Stück erzeugte Werkzeug; aber lässt sich dagegen weder die Schiene noch das

Werkzeug härten, während sie sich beide doch schweissen lassen, so ist keins von beiden Stahl, sondern Gusseisen.

Ein fernerer Grund gegen die Annahme der neuen Stahldefinition besteht darin, dass zwischen dem Gussmetall und dem Puddelmetall, welches man nach Williams „Gärbmetall“ *(piled metal)* nennen kann, in den meisten Ländern sich eine, wenn auch verhältnissmässig selten, so doch höchst beachtenswerthe Zwischenklasse von Eisen- und Stahlprodukten findet, nämlich das im Herde gewonnene Schmiedeeisen, zu welchem bekanntlich das gewöhnliche schwedische Eisen gehört. Das Herdfrischen liefert ein Mittelprodukt zwischen Gärb- und Gussmetall, das man „Luppenmetall“ nennen kann *(bloom-metal)*, da dasselbe aus einem Eisenklumpen (bloom) hergestellt wird, der in seinem vollständig fertigen Zustande zwar nicht flüssig war, der aber zum Unterschied von Puddeleisen durch eine partielle und successive Schmelzung erzeugt wird, welche Abscheidung der meisten Schlacke bezweckt, die das Gärbeisen verunreinigt. Solches Eisen, wie z. B. das vom Lancashireherd, ist zwar nicht so homogen und schlackenfrei, wie Gusseisen, aber es steht doch diesem gewöhnlich näher, als dem Gärbeisen und wäre deshalb eher zu dem neuen Stahl, als dem neuen Eisen zu zählen. In Wirklichkeit jedoch gehört diese von Greiner u. A. gänzlich übersehene Abtheilung weder zu ihrem Stahl, noch zu ihrem Eisen, sondern hat, wie gesagt, eine besondere Mittelklasse „Luppenmetall“ zu bilden.

Das Uebersehen dieser Mittelklasse dürfte im Uebrigen auch zu der Uebertreibung beigetragen haben, deren sich Greiner und Philippart schuldig gemacht, wenn sie behaupten, dass die Festigkeit und die Dehnbarkeit bei dem, was sie Stahl nennen wollen, stets so bedeutend grösser sein soll, als bei dem, was sie Eisen heissen, dass Derjenige, der nicht gesehen, ob das Produkt in flüssigem Zustande gewesen oder nicht, diese Frage nur durch den Zerreissungsversuch leicht entscheiden könne. Ohne in Abrede zu stellen, dass die das Gussmetall oder den Greiner'schen Stahl auszeichnenden Eigenschaften der Homogenität und Schlackenfreiheit im Allgemeinen ganz bedeutend zu gleichzeitiger Erhöhung der absoluten Festigkeit und Dehnbarkeit beitragen, glaubt Verf. doch behaupten zu können, dass die Erfahrung deutlich genug viele andere darauf einwirkende Umstände nachgewiesen hat, so dass es unzweifelhaft schwerer ist, durch Zerreissungsversuche allein zu entscheiden, ob ein Produkt nach der neuen Definition Stahl oder Eisen heissen soll, als durch Härtungs- und Schweissproben darzuthun, wozu dasselbe nach dem alten Stahlbegriff zu zählen sei. Ja auch ohne Hilfe dieser Proben ist es in den meisten Fällen selbst leichter, durch Zerreissungsversuche nachzuweisen, ob ein Produkt nach der alten Anschauungsweise Stahl oder Eisen heissen muss, als mit derselben Probe diese Frage nach den neuen Anschauungen zu entscheiden, denn die Zunahme an absoluter Festigkeit in Verbindung mit verminderter Dehnbarkeit, die durch einen grösseren Kohle- etc. Gehalt bedingt werden,

sind mehr regelmässige als unterscheidende zwischen der Festigkeit und Dehnbarkeit ungefähr gleichharter, aber verschieden dargestellter Produkte. Die von Philippart angeführten Beispiele scheinen dieser Behauptung zwar zu widersprechen, aber dieselben stehen gar zu vereinzelt da, um auf sie ein entscheidendes Urtheil gründen zu können, während ein genaues Studium der Tabellen Styffe's, Kirkaldy's u. s. w. über Zerreissungsversuche obige Behauptung unterstützen. Weit entfernt, die Annahme der neuen Stahldefinition Greiner's anzuempfehlen, befürwortet der Verf. nach Vorstehendem im Gegentheil eine Entwicklung und Vervollständigung der alten Begriffe. Hiernach wären die aus Eisenerzen hergestellten Produkte folgendermaassen zu ordnen:

I. *Schmiedbare:*
1) Gärbmetall. *a*) Gärbeisen. *b*) Gärbstahl;
2) Luppenmetall. *a*) Luppeneisen. *b*) Luppenstahl;
3) Gussmetall. *a*) Gusseisen. *b*) Gussstahl;
4) Cement- oder Brennstahl;
5) Adoucirtes oder schmiedbares Roheisen.

II. *Nichtschmiedbare:*
Roheisen.

Ad. Schmidt[1]) berichtet über die Arbeiten der internationalen Commission in Philadelphia (sie tagte in der ersten Hälfte des Monats Juni 1876 im *Judges Pavilion* im Fairmount-Park. d. Redakt.) zu dem besonderen Zwecke, eine geeignete Nomenclatur für die schmiedbaren Eisen-Carburete aufzustellen. In die Commission wurden gewählt die Herren G. Lowthian Bell (England), H. Wedding (Deutschland), P. Tunner (Oesterreich), R. Åkerman (Schweden), A. L. Holley, Thomas Egleston (Vereinigte Staaten) und L. Gruner (Frankreich). Die so zusammengesetzte Commission hat nunmehr einen Bericht erstattet, aus welchem der Verf. folgenden Auszug gibt[2]):

„In Berücksichtigung, dass die in neuerer Zeit entwickelte Erzeugung von weichen, gegossenen, schmiedbaren Eisenverbindungen durch den Bessemer-, Siemens-Martin- und Tiegelstahl-Process eine neue Nomenclatur der Eisenverbindungen zu erheischen scheint, und zwar aus folgenden Gründen:

1) Das Wort „Stahl", womit diese weichen Erzeugnisse im Handels- und Gewerbe-Verkehr in England und in den Vereinigten Staaten bezeichnet werden, scheidet diese Erzeugnisse nicht in scharfer Weise von denjenigen, welche man bisher „Stahl" genannt hat und welche sich härten und tempern lassen.
2) Die Aufstellung einer in allen Sprachen anerkannten Nomenclatur erscheint wünschenswerth sowohl für den Handel als für die Wissenschaft, und dies um so mehr, als die Entscheidung von Rechtsstreitigkeiten, die in der That bereits begonnen haben, von der Bedeutung des Begriffes „Stahl" abhängig ist.

---

1) Ad. Schmidt, Berg- und hüttenm. Zeit. 1876 Nr. 48 p. 408.

2) Auch P. Tunner lieferte ein Referat über die Arbeiten der obengenannten Commission; vergl. Berg- und hüttenm. Zeit. 1876 p. 410; Chem. Centralbl. 1877 p. 112 und 202.

3) Obgleich homogenes Gefüge, wie solches durch Schmelzung erzeugt wird (im englischen Text: „homogeneity, due to fusion,“) als das bestimmteste Merkmal von weichem sowohl als hartem Stahl gewöhnlich und insbesondere auch von dieser Commission anerkannt wird, so kann doch das Vorhandensein dieses Gefüges auch auf andere Weise angedeutet und sonach die alte Bezeichnung „Stahl“ denjenigen Eisen-Verbindungen belassen werden, welche man härten und tempern kann:

Deshalb beschliesst die Commission folgende Nomenclatur zur Annahme zu empfehlen:

1) Alle schmiedbaren Eisenverbindungen von gewöhnlicher Zusammensetzung, welche entweder aus teigigen Massen oder durch Packetirung oder auf irgend eine andere Weise, Schmelzung ausgenommen, hergestellt sind und welche sich nicht merkbar härten und tempern lassen, und welche überhaupt denjenigen Stoffen gleichen, die jetzt als „Schmiedeeisen“ bezeichnet werden, sollen Schweisseisen (englisch: Weld Iron, französisch: Fer soudé) genannt werden.
2) Wenn so dargestellte Verbindungen sich aus irgend einer Ursache härten und tempern lassen und demjenigen Stoffe gleichen, welcher jetzt „Puddelstahl“ genannt wird, so sollen dieselben als Schweissstahl (englisch: Weld Steel, französisch: Acier soudé) bezeichnet werden.
3) Alle schmiedbaren Eisenverbindungen von gewöhnlicher Zusammensetzung, welche durch Giessen aus einem flüssigen Zustande erhalten worden sind, und welche dadurch, dass man sie zur Rothglut erhitzt und in Wasser abkühlt, sich nicht merklich härten, sollen Flusseisen (englisch: Ingot Iron, französisch: Fer fondu) genannt werden.
4) Alle solche Eisenverbindungen, wie unter 3) beschrieben, welche aber aus irgend einer Ursache sich auf dem angegebenen Wege härten lassen, sollen heissen: Flussstahl (englisch: Ingot Steel, französisch: Acier fondu).“

Dieser Bericht wurde von sämmtlichen obengenannten Mitgliedern der Commission unterzeichnet. Wirft man einen Blick auf die Namen dieser Mitglieder und kennt man deren frühere Auslassungen über diesen Gegenstand, so springt, nach der Meinung Schmidt's, sofort in die Augen, dass die Anhänger der sogenannten „neuen Definition“ des Stahls sich in entschiedener Minderheit befanden. Es ist daher auch nicht zu verwundern, dass die neue Definition durch die gefassten Beschlüsse abgelehnt wurde und dies ist jedenfalls ein erfreuliches Ergebniss der gepflogenen Berathungen. Andererseits hat aber der Bericht das Ansehen, als sei er durch eine Ausgleichung zwischen Mehrheit und Minderheit zu Stande gekommen. Die Ansichten der Minderheit sind, wohl aus internationaler Höflichkeit, in die Begründung eingeflochten, dagegen aus den gemachten Vorschlägen verbannt worden. Daher wohl der Widerspruch, wenn an einer Stelle „homogenes Gefüge, wie solches

durch Schmelzung erzeugt wird" als das „bestimmteste Merkmal des Stahles" anerkannt wird, während in den Vorschlägen nur das, was sich härten lässt, Stahl genannt ist. Daher wohl auch überhaupt der Mangel an Einklang, welcher, wie aus dem Folgenden ersichtlich werden wird, zwischen der Begründung einerseits und den Beschlüssen andererseits in dem Berichte zu Tage tritt.

Was die Begründung der Nothwendigkeit einer Aenderung in der Nomenclatur des Eisens und Stahls anbelangt, so lassen sich die im Bericht angeführten drei Punkte nach der Ansicht des Verf.'s, die er früher (vergl. S. 66) ausgesprochen, in folgender Weise widerlegen:

Punkt 1. Es wurde gezeigt, dass die Bessemer-, Martin- etc. Produkte durch körniges Gefüge, durch höhere Festigkeit und durch grössere natürliche Härte einen gewissen Anspruch auf die Bezeichnung „Stahl" selbst dann besitzen, wenn sie sich nicht härten lassen, und dass es wohl genügen dürfte, diese Stahlarten durch die Zusätze „Bessemer", „Martin" etc. als zwischenartliche oder unbestimmte Erzeugnisse zu kennzeichnen, dass also ein Gesammt-Name für dieselben, wenn auch vielleicht wünschenswerth, doch sicherlich kein dringendes Bedürfniss ist.

Punkt 2. Es wurde nachgewiesen, dass der Begriff des Stahls bis vor wenigen Jahren ein bestimmter war, von Theoretikern und Praktikern im Wesentlichen gleichmässig erkannt und anerkannt und dass sonach die jetzt in manchen Lagern vorhandene Begriffsverwirrung nur den fortgesetzten Bemühungen der Anhänger der neuen „Definition" zuzuschreiben ist. Die seitherige Nomenclatur war in den verschiedenen Hauptsprachen eine, wenn nicht im Ausdruck, so doch dem Sinne nach gleiche und entsprechende.

Punkt 3. Die Begründung ist offenbar von der Commission nur zur Beruhigung der Minderheit hinzugefügt worden und steht mit den Commissionsvorschlägen in Widerspruch. Unangenehm berührt dabei die Sanctionirung des Ausdruckes „homogeneity", d. i. homogenes oder gleichförmiges Gefüge, eines Ausdrucks, welcher neuerdings vielfach an die Stelle des älteren und besseren Ausdrucks „körniges Gefüge" gesetzt worden ist. Man will damit ausdrücken, dass das Gefüge in allen Richtungen in der Masse das gleiche ist. Dies drückt das Wort „körnig" vollkommen, das Wort „homogen" dagegen weit ungenauer aus, und zwar deshalb, weil man gewöhnlich mit dem Ausdruck „homogen", d. i. „gleichförmig" beschaffen jeden Körper bezeichnet, welcher in jedem einzelnen seiner Schnitte ein gleichförmiges Gefüge zeigt, obgleich das Gefüge verschiedener Schnitte ein verschiedenes sein kann. Das gleichförmige Gefüge schliesst das faserige Gefüge nicht aus. Ein faseriges Stück Holz oder Eisen kann sowohl ein gleichförmiges als ein ungleichförmiges Gefüge haben. Wenn man aus abwechselnden Stäben einerseits von ganz feinkörnigem, andererseits von etwas gröberem Stahl ein Packet herstellt und zusammenschweisst, so hat das so erhaltene Erzeugniss weder eine homogene chemische Zusammensetzung, noch ein homogenes Gefüge und ist dennoch unzweifelhaft „Stahl". Das Gefüge

des Stahls ist aber und bleibt unter allen Umständen **körnig**. Letzterer Ausdruck bezeichnet daher das dem Stahl in charakteristischer, unabänderlicher Weise zukommende Gefüge am richtigsten. Wer einen blasigen Bessemer-Guss im Bruche angesehen hat, wird auch anerkennen, dass dabei von einem homogenen Gefüge nicht die Rede sein kann, dass also das Geschmolzensein nicht nothwendig und ausschliesslich das gleichförmige Gefüge bedingt, wie es in dem Wortlaut des Berichts scheint angedeutet zu sein.

Die unter 1, 2 und 4 gewählten Ausdrücke stützen sich auf die bisher übliche Eintheilung der Eisen-Carburete. Doch dürfte die Nützlichkeit und Durchführbarkeit von Abänderungen, wie

„*Wrought Iron*“ in „*Weld Iron*“
„Schmiedeeisen“ in „Schweisseisen“,
„Gussstahl“ in „Flussstahl“

etwas zweifelhaft erscheinen, obgleich diese neuen Ausdrücke, im Hinblicke auf die übrigen gewählten, auch ihre gute Seite haben. Der Zweck und folglich der Schwerpunkt der von der Commission gemachten Vorschläge liegt in dem Artikel 3, in welchem für geschmolzene, bei Rothglut nicht härtbare Eisen-Carburete die Namen **Flusseisen**, *Ingot Iron*, *Fer fondu* gewählt sind, eine Wahl, die, ebenfalls im Hinblick auf die übrigen gewählten Ausdrücke, ganz passend genannt werden kann, vorausgesetzt, dass die Fabrikanten und Händler sich geneigt zeigen, dieselben anzunehmen. Allein: was wäre mit der Annahme der Commissions-Vorschläge gewonnen. Etwa eine genaue Abgrenzung des Begriffes „Stahl“ wahrlich nicht. Denn die Grenze zwischen Flusseisen und Flussstahl bleibt ebenso unbestimmt als diejenige zwischen Schmiedeeisen und Stahl vorher gewesen war.

Eine scharfe Klassificirung, die ja den Hauptzweck der ganzen Verhandlung darstellt, wird durch die Vorschläge keineswegs festgestellt. Streitigkeiten und Processe können durch Einführung der neuen Bezeichnungen keineswegs verhindert werden. Es sind die von der Commission selbst angegebenen Erfordernisse durch ihre Vorschläge keineswegs erfüllt.

Angesichts dieser Umstände dürfte man doch zweifeln, ob es zweckmässig wäre, überhaupt Aenderungen in der bestehenden und, wie man wol annehmen darf, den allgemeinen Bedürfnissen genügenden Nomenclatur vorzunehmen. Die Thatsache, dass selbst dieser Commission, welche aus hervorragenden Fach-Autoritäten sechs verschiedener industrieller Länder zusammengesetzt war, es nicht gelang, eine pedantisch scharfe Definitionsgrenze zwischen Stahl und Schmiedeeisen festzusetzen, ist ein neuer Beweis, wenn es eines solchen noch bedurfte, dass diese Aufgabe eine unlösbare ist.

H. Wedding[1]) berichtet gleichfalls über die Wirksamkeit der

1) **H. Wedding**, Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses 1877 Januar p. 46—49 (im Auszuge Berg- und hüttenm. Zeit. 1876 p. 30; Chem. Centralbl. 1877 p. 112).

Commission in Philadelphia und klassificirt nach deren Festsetzungen die Eisen-Carburete in folgender Weise:

I. Schmiedbar und schwer schmelzbar.
Schmiedbares Eisen.

Im flüssigen Zustande erhalten. Flusseisen.		Im nichtflüssigen Zustande erhalten. Schweisseisen.	
Härtbar Flussstahl.	Nicht härtbar Flusseisen.	Härtbar Schweissstahl.	Nicht härtbar Schweisseisen.

II. Leicht schmelzbar und nicht schmiedbar.

Mit Graphit:	Mit amorphem Kohlenstoff:
Graues Roheisen.	Weisses Roheisen.

Für Diejenigen, welche sich mit der Unterordnung des Begriffes Stahl in zweiter Linie nicht befreunden wollen, wird ohne Abweichung von der festgestellten Nomenclatur folgende Eintheilung in Vorschlag gebracht:

I. Schmiedbar und schwer schmelzbar.
Schmiedbares Eisen.

Nicht härtbar Schmiedeeisen		Härtbar Stahl	
Im flüssigen Zustande erhalten Flusseisen.	Im nichtflüssigen Zustande erhalten Schweisseisen.	Im flüssigen Zustande erhalten Flussstahl (Ingotstahl).	Im nichtflüssigen Zustande erhalten Schweissstahl.

II. Leicht schmelzbar und nicht schmiedbar.
Roheisen.

Mit Graphit	Mit amorphem Kohlenstoff
Graues Roheisen.	Weisses Roheisen.

Danach würden jetzt zu begreifen sein

1) unter Flussstahl: Bessemerstahl, Flammofenflussstahl (Siemens-, Martinstahl), Kohlenstahl etc., und der im umgeschmolzenen Zustande Gussstahl genannte Tiegelstahl;

2) unter Flusseisen: Bessemereisen, Flammenofenflusseisen (Martineisen) Pernoteisen etc.;

3) unter Schweissstahl: Puddelstahl, Herdfrischstahl, Cementstahl, Rennstahl, der durch Schweissarbeit verfeinerte Gärbstahl;

4) unter Schweisseisen: Puddeleisen, Herdfrischeisen, Renneisen, sowie jedes durch Schweissen mit Eisenpacketen erhaltene Produkt.

Wedding bemerkt noch, dass das Wort Ingot besser deutsch durch Guss wiedergegeben werden würde, man diese Uebertragung aber nicht anwenden könne, da man bereits unter Gusseisen ein umgeschmolzenes Roheisen verstehe und diese Begriffe sich so eingebürgert haben, dass es nicht zweckmässig erscheine, sie verdrängen zu wollen. Es sei deshalb der Name Flusseisen gewählt, da er deutlich die Hauptsache, ein im flüssigen Zustande erhaltenes Produkt ausdrücke.

Die **schmiedbaren Eisencarburete** classificirt R. Åkerman[1]) in nachstehender Weise:

Schmiedbares Eisen.									Nicht schmiedbares Eisen.
Im nicht flüssigen Zustande erhalten. Schweissmetall.							Im flüssigen Zustande erhalten. Flussmetall.		
Nicht härtbar. Schweisseisen.			Härtbar. Schweissstahl.				Nicht härtbar.	Härtbar.	Roheisen.
Aus dem Puddelofen.	Aus dem Frischherd.		Aus dem Puddelofen.	Aus dem Herd.		Aus dem Cementirofen.	Bessemer-, Martin-, Tiegel-, Uchatius- u. s. w. Eisen.	Bessemer-, Martin-, Tiegel-, Uchatius- u. s. w. Stahl.	
Puddeleisen.	Aus Erz.	Aus Roheisen.	Puddelstahl.	Erzstahl.	Frischstahl.	Cementstahl.			
	Catalaneisen. Erzeisen.	Herdfrischeisen, Lancashire-, Franche-Comté-, Walloneisen.							

1) R. Åkerman, Iron 1877 Nr. 227; Berg- und hüttenm. Zeit. 1877 Nr. 23 p. 199.

Aus einem Vortrage von William Siemens im *Iron and Steel Institute*[1]) heben wir den Theil hervor, der sich auf den Siemens-Stahl bezieht. Während der Bessemerprocess rapide Fortschritte gemacht hat, ist an seiner Seite nach und nach ein rivalisirender Process, der Stahlprocess im offenen Herde entwickelt, welcher der Siemens-Martinprocess genannt worden ist. Die Idee dieses Processes ist so alt, wie der Gussstahl selbst. Der Wootz wurde durch Zusammenschmelzen von Schmiede- und Gusseisen erzeugt. Réaumur schlug schon 1722 vor, zum Zwecke der Stahlerzeugung Schmiedeeisen und Roheisen zusammen zu schmelzen, und G. B. Heath — welchem wir die wichtige Entdeckung verdanken, dass durch Hinzufügung von Mangan zum Gussstahl dessen Schmiedbarkeit bedeutend grösser wird — suchte die Idee, Stahl in grösseren Massen im offenen Ofenherde zu erzeugen, im Jahre 1839 zu verwirklichen; er fand Nachfolger in diesem Bestreben in Gentle, Brown, Richards und Anderen. Als Verf. im Jahre 1856, in Gemeinschaft mit seinem Bruder Friedrich Siemens, sich ernstlich mit der Konstruktion eines Regenerativofens beschäftigte, schien es, dass dieser Ofen sich ganz vorzüglich zur Herstellung von Stahl im offenen Herde eignen würde und er hat ihn zu diesem Zwecke im Jahre 1861 Herrn A. Darby in Ebbw Vale angeboten. Seitdem hat er sich fortwährend mit der Verwirklichung dieser Idee beschäftigt welche indessen in Folge der vielen widrigen Umstände, welche sich stets zwischen die Ideen und deren Ausführung schieben, bedeutend verzögerte. Obwohl zwei seiner früheren Patenterwerber, nämlich E. Attwood in Tow-Law und die Fourchambault-Compagnie in Frankreich, im Jahr 1865 und 1866 mit Erfolg Stahl im offenen Herde fabricirten, so verfolgten dieselben die Sache doch nicht energisch genug, um wirklich commercielle Resultate zu erzielen, und erst, nachdem Verf. sein Versuchswerk in Birmingham erbaut hatte, war er im Stande, alle kleinen Schwierigkeiten zu bekämpfen, welche einst beinahe unüberwindlich schienen. Als er in dieser Weise beschäftigt war, kamen P. und E. Martin in Sireuil, welche Licenzen für Stahlöfen, sowohl zum Tiegelschmelzen, als zum offenen Herdschmelzen, erworben hatten, nach kurzem Experimentiren mit einem im offenen Herde geschmolzenen Gussstahl von vorzüglicher Qualität auf den Markt. Während Gebrüder Martin nun ihre Aufmerksamkeit darauf richteten, durch Auflösen von Schmiedeeisen und Stahlabfällen in einem Bade von Roheisen Stahl zu erzeugen, waren des Verf's. Bestrebungen mehr darauf gerichtet, Stahl herzustellen durch Zusammenschmelzen von Roheisen und von entweder rohem oder mehr oder weniger reducirtem Erz; und dieser letzte Process ist in England meist in Gebrauch. Ein Hauptvortheil des offenen Herdschmelzprocesses besteht darin, dass man, was das Endprodukt betrifft, nicht an eine bestimmte Zeitdauer gebunden ist, denn die Hitze des Ofens ist der Art, dass das Metall, nachdem es fast ganz entkohlt ist, eine lange Zeit

---

1) Deutsche Industriezeit. 1877 p. 205.

flüssig erhalten werden kann, während welcher Proben herausgenommen und untersucht werden können und Zusätze von Roheisen oder Schmiedeeisen, Eisenschwamm oder Erz, je nachdem es erforderlich ist, gegeben werden können, bis die verlangte Qualität erreicht ist. Hernach wird Spiegeleisen oder Ferromangan, in ungeschmolzenem Zustande hinzugefügt und man erhält dann ein Metall von genau derjenigen chemischen Zusammensetzung, welche man erreichen will, ein Metall, welches, wenn richtig behandelt, die Eigenschaft des Nichtsteigens besitzt, wodurch es für verschiedene Verwendungen tauglich wird, zu welchen man bisher nur Tiegelguss verwenden konnte. Besonders geeignet ist das Verfahren im offenen Herd für die Umwandlung von Stahlabfällen und Schmiedeeisen aller Art in Stahl und es wird jetzt auch in grossem Umfang zur Umarbeitung alter eiserner Schienen in Stahl verwendet. Die Widerstandsfähigkeit so dargestellter Stahlschienen unterliegt seit 1867 der Prüfung; denn in diesem Jahre liess die Great-Western-Bahngesellschaft auf des Verf.'s Versuchsstahlwerk in Birmingham einige alte Dowlais-Eisenschienen in Stahl umwandeln, der dann von Sir John Brown & Co. zu Schienen verwalzt wurde; diese Schienen liegen seit dieser ganzen Zeit zu Paddington, wo sie starker Benutzung ausgesetzt sind.

Die Darstellung von Stahl sowohl nach dem Bessemerverfahren wie im offenen Herd wird durch die Anwendung von Ferromangan sehr erleichtert, welches 1868 durch Henderson in Glasgow auf den Markt eingeführt wurde. Es wurde mit Erfolg dadurch hergestellt, dass ein inniges Gemenge von Mangancarbonat oder Manganoxyd und manganhaltigem Eisenerz mit Kohle auf dem offenen Herd eines Siemens-Ofens mit kohlenstoffhaltigem Futter behandelt wurde; die Nachfrage war aber damals nicht genügend, um die Fabrikation nutzbringend zu machen und erst im Jahre 1875 wurde der Stoff wieder von der Terre-Noire-Gesellschaft auf den Markt gebracht. Mangan hat, wenn es im Verhältniss von 0,5 Proc. oder mehr zu Flussstahl zugesetzt wird, der nur 0,15 bis 0,20 Proc. Kohlenstoff enthält, die Wirkung, Rothbruch zu beseitigen und den Stahl in heissem wie in kaltem Zustand ausserordentlich schmiedbar zu machen. Bei Verwendung von Spiegeleisen, das nur 10 bis 15 Proc. Manganmetall enthält, ist es nicht möglich, die zur Erzeugung dieser Schmiedbarkeit nöthige Menge Mangan zuzuführen, ohne zugleich so viel Kohlenstoff in den Stahl zu bringen, dass derselbe hart wird. Die Anwendung von Ferromangan gestattet, diese Schwierigkeit zu überwinden und erleichtert in hohem Maass die Erzeugung eines schmiedbaren und kohlenstoffarmen Stahles, der seine Härte für praktische Zwecke nicht merkbar ändert, wenn er rothglühend in Wasser getaucht wird. Die Anwendung von Mangan ohne Kohlenstoff bewirkt aber auch, dass der nachtheilige Einfluss des Phosphors auf den Flussstahl neutralisirt wird, so lange der Phosphorgehalt nicht über 0,25 Proc. steigt. Solcher Stahl, in welchem gewissermaassen der Kohlenstoff durch Phosphor ersetzt ist, zeigt grosse spiegelnde Bruchflächen und ist, im Gegentheil zu dem, was man erwarten sollte, in der Kälte sehr geschmeidig.

Eisen in flüssigem Zustand lässt sich mit anderen Metallen legiren und einige der so gebildeten Verbindungen besitzen sehr beachtenswerthe Eigenschaften. So lässt sich eine Verbindung mit 3 Proc. Wolfram und 0,8 Proc. Kohlenstoff wie gewöhnlicher Stahl bearbeiten, hält aber in gehärtetem Zustande den Magnetismus in sehr beachtenswerthem Maasse. Ein weiterer Zusatz von Wolfram liefert ein ausserordentlich hartes Metall (Mushet's sogenannter Specialstahl) [1]), das nicht geschmiedet werden kann, aber, wenn es zu Stäben gegossen und durch Schleifen mit Schneiden versehen wird, sehr dauerhafte Schneidwerkzeuge gibt. Dass eine Beimischung von Chrom sehr harten und festen Stahl liefert, ist schon lange bekannt, aber erst ganz neuerdings ist dieser Chromstahl in den Vereinigten Staaten von Jul. Baur und in England von Sir John Brown & Co. in Sheffield in praktischen Gebrauch gebracht worden. Derartige Verbindungen sind von grosser Wichtigkeit für die künftige Entwickelung der Anwendung von Stahl.

Die Verwendung des Stahls für allgemeine Ingenieurzwecke datirt, wie der Verf. hervorhebt, erst seit dem Jahre 1851, in welchem Krupp in Essen die Welt durch die Ausstellung eines Stahlgussstückes von 2500 Pfd. Gewicht und seiner ersten Stahlkanone in Erstaunen setzte und eine verhältnissmässig milde Sorte Tiegelgussstahl für Radkränze, Achsen und Kurbelwellen einführte. Zur Produktion derselben construirte er seinen berühmten Riesenhammer von einem Fallgewicht von 900 Ctr., dessen Grösse und Kraft damals die kühnsten Begriffe überstieg und der erst jetzt durch einen noch stärkern Hammer, der auf Krupp's Werken im Bau ist, übertroffen wird. Krupp's Stahl war aber kein billiger und erst Henry Bessemer ist die Herstellung von Stahl zu so billigem Preise zu danken, dass derselbe für Eisenbahnschienen und Bauzwecke an Stelle des Eisens verwerthet werden konnte. Die Verwendung dieses Materials hat seitdem in ausserordentlicher Weise zugenommen. Wir fahren nicht nur mit stählernen Radkränzen auf stählernen Schienen, sondern es hat u. A. eine der leitenden englischen Bahngesellschaften, die London and North-Western, nicht weniger als 748 Locomotiven — Kessel, Gestell und arbeitende Theile mit einziger Ausnahme der Feuerbüchsen, die noch aus Kupfer bestehen — vollständig aus Stahl ausgeführt. Auch in Frankreich hat man auf Einführung des Stahls für Maschinenzwecke viel Aufmerksamkeit verwendet und dort wie in den Vereinigten Staaten, Deutschland und Holland wird dieses Material vielfach bei dem Bau von Brücken und bei anderen Ingenieurarbeiten verwendet. In England hat die Verwendung des Stahls für Bauzwecke seit langer Zeit die Aufmerksamkeit einiger der bedeutendsten Civilingenieure beschäftigt und schon 1859 empfahl Sir John Hawkshaw beim Entwurfe einer Eisenbahnbrücke in Hungerford die

1) Jahresbericht 1858 p. 40, 242; 1859 p. 130; 1860 p. 84, 85; 1861 p. 144, 145; 1862 p. 100, 109; 1863 p. 89, 90; 1867 p. 85; 1869 p. 99; 1874 p. 72 und 84; 1875 p. 149.

Anwendung von Stahl, um das Bauwerk leichter zu machen. Die Ausführung dieser Absicht wurde aber durch die Vorschriften des *Board of Trade* (Handelsamt) verhindert, nach denen keine Art geschmiedetes Material auf Zug oder Druck mit mehr als 5 Tons pro Quadratzoll (187 Kilo pro Quadratcentim.) beansprucht sein darf. Es sind seitdem wiederholt Versuche gemacht worden, das Handelsamt zur Annahme anderer Vorschriften zu bewegen, in welchen die grössere Festigkeit des Stahles anerkannt wird, und diese Versuche führten schliesslich dazu, dass mit Genehmigung des Handelsamtes eine Commission von 3 Mitgliedern des englischen Ingenieurvereines und einem Mitgliede des Handelsamtes eingesetzt wurde, welche einen Bericht erstattete, in dem die Anwendung von Stahl für Bauzwecke unter ansehnlich höherer zulässiger Belastung als der des Schmiedeeisens empfohlen wurde. Es ist zu hoffen, dass das Handelsamt diesen Bericht annimmt und damit ein Hinderniss beseitigt, welches die Ausführung grosser Werke, wie z. B. der projektirten Brücke über den Firth of Forth, praktisch unmöglich gemacht hat. In Bezug auf den Bau von Schiffen aus weichstem Stahl ist die englische Admiralität nach dem Beispiel Frankreichs der Handelsmarine vorangegangen und in der Regierungswerfte zu Pembroke und am Clyde sind neuerdings mehrere Corvetten vollständig aus diesem Material gebaut worden. Die Erbauer von Handelschiffen sind bisher durch die Vorschriften des englischen Lloyd beschränkt worden, welche bei Klassifikation eines Schiffes keinen Unterschied zwischen gewöhnlichem Eisen und Stahl machen. Hoffentlich werden derartige Bestimmungen, welche den Anforderungen der Jetztzeit durchaus nicht entsprechen, bald beseitigt werden. —

J. L. Bell[1]) verbreitete sich über die Ausscheidung von Kohlenstoff, Silicium, Schwefel und Phosphor im Bessemerconverter (und beim Frischen und Puddeln). Kohlenstoff, Silicium, Schwefel und Phosphor sind in geringerer oder grösserer Quantität die steten Begleiter der in den Handel kommenden Eisen- und Stahlwaaren. Das hohe Interesse, welches die grossen Eisenkonsumenten gegenwärtig an dem Einfluss dieser Substanzen auf die Qualität des Fabrikates nehmen, macht es dem Eisenproducenten zur Pflicht, seine materielle und intellektuelle Kraft einzusetzen zur baldigen Erreichung des Zeitpunktes, wo wir seine Produkte nicht allein dem Namen nach unterscheiden, sondern auch mit bestimmten chemischen Formeln belegen können. Denn er ist es allein, dem die Mittel zu Gebote stehen, zu diesem Ziele zu gelangen. Die An- oder Abwesenheit der genannten vier Stoffe gibt dem Eisen ganz specifische Eigenschaften. Ihr Verhalten zu dem Eisen und ihr wechselseitiger Einfluss während der Verarbeitung des Roheisens zu Fertigfabrikat ist bisher nur in sehr ungenügendem Maasse Gegenstand der Forschung gewesen. Wenn auch im grossen Ganzen die Vorgänge beim Frischen, Puddeln und Bessemern

1) J. L. Bell, Nach einem Vortrage im *Iron and Steel Institute* (Iron, 1877 March p. 390; Dingl. Journ. CCXXV p. 264 und 351).

nur Modifikationen ein und desselben Processes sind, so bedingen doch sie so specifisch die Natur des erzeugten Produktes, dass diese verschiedenen Arbeitsmethoden auch eine gesonderte Untersuchung verlangen.

Die vorzunehmenden Betrachtungen machen es wünschenswerth, zunächst in Kürze die wesentlichsten chemischen Vorgänge bei der Herstellung des Roheisens im Hohofen zu erörtern. Bei der Fabrikation des ordinären Roheisens ist die Anwesenheit der folgenden fünf Substanzen im Hohofen unbedingt erforderlich: Kalk, Thonerde und Kieselsäure als Schlackenbilder; Kohle, von der ein verhältnissmässig nur sehr kleiner Theil sich mit dem Eisen verbindet, während der Rest in gasförmigen Verbindungen entweicht, und schliesslich das Eisen selbst. Ausser diesen Stoffen sind noch zwei andere zu erwähnen, weil sie nie ganz fehlen: Phosphor und Schwefel. Der Phosphor ist gewöhnlich als Phosphorsäure, und der Schwefel entweder in der Form von Schwefeleisen oder Schwefelsäure, im letzteren Falle meistens an Kalk gebunden, vorhanden. Durch die intensiv reducirende Wirkung des Hohofens wird ein Theil der Kieselsäure, und wahrscheinlich der grössere Theil der Schwefelsäure, ihres Sauerstoffes beraubt, und Silicium sowie Schwefel verbinden sich mit dem reducirten Eisen. Die Resultate der Praxis belehren uns ferner, dass die Phosphorsäure sämmtlich zu Phosphor reducirt wird, welcher ohne Ausnahme im Roheisen wiederzufinden ist. Der an das Eisen überlieferte Kohlenstoff ist entweder vom Brennmaterial direkt aufgenommen worden, oder aus der Reduktion gasförmiger Kohlenstoffverbindungen entstanden. Man kann daher das Roheisen als eine Verbindung von Eisen mit Kohlenstoff, Silicium, Schwefel und Phosphor betrachten. Nachstehende Analysen von Cleveland-Roheisen mögen zeigen, in welchen Quantitäten die vier genannten Stoffe in demselben vorkommen:

Kohlenstoff	3,670	3,030	3,305	3,200
Silicium	1,910	2,610	2,163	1,506
Schwefel	0,046	0,020	0,102	0,096
Phosphor	1,930	1,450	1,515	1,020
Gesammtgehalt an Metalloiden	7,546	7,110	7,085	5,822
Eisen (Differenz)	92,454	92,890	92,915	94,178
	100,000	100,000	100,000	100,000

Bevor man die Hohöfen kannte, war eine besondere Art kleiner Oefen, von denen die mit dem Namen Katalanische bezeichneten als Typus gelten können, im Gebrauch, um aus Eisenerzen direkt schmiedbares Eisen herzustellen. Die in diesen Oefen erzeugbare Temperatur ist, im Verhältniss zu der in den Hohöfen vorhandenen, sehr niedrig. Die Folge davon war, dass die Reduktion des Eisens nur mangelhaft vor sich ging. Die Schlacken entführten bis zu 25 Proc. des in den Erzen enthaltenen Eisens, und die Produktion an Eisen blieb gering. Anderseits aber gewährte diese Fabrikationsmethode einen nicht zu unterschätzenden Vortheil. Nicht nur das Eisen wurde unvollständig reducirt, sondern auch das Silicium, der Schwefel und der Phosphor, und es hat den Anschein, dass da wo Holzkohlen und Erze billig sind, das erwähnte

Verfahren auch heute noch durchaus nicht absolut zu verwerfen ist. Die statistischen Nachweise belehren uns, dass Nordamerika bis zur Stunde auf diesem Wege jährlich ca. 60,000 Tonnen herstellt. Dieser grosse Vortheil, den die alte Hütterei vor dem Hohofenbetrieb voraus hat, gab in jüngster Zeit Veranlassung, sich wieder etwas eingehender mit derselben zu beschäftigen. C. William Siemens hat in Towcester eine Versuchsstation angelegt, woselbst er in einem rotirenden Ofen aus Erzen, die im Hohofen verhüttet ein Roheisen mit $1^1/_2$ Proc. Phosphor liefern würden, Schmiedeeisen vorzüglicher Qualität erzeugt. Ein Theil des Erzes wird bei mässiger Temperatur in Berührung mit Kohle reducirt und dann, bei verstärkter Hitze, die Schlacke geschmolzen und das Eisen auf Schweisshitze gebracht. Die nachstehenden Analysen von Schlacke und Eisen beweisen sowohl die unvollständige Reduktion des Eisens, als die Ueberführung des ungleich grösseren Theiles des Phosphors in die Schlacke.

α) Bestandtheile der Schlackenproben.

	I.	II.
Eisenoxydul	46,95	49,24
Eisenoxyd	—	7,05
Kieselsäure	28,10	18,80
Thonerde	16,50	20,40
Kalk	2,09	Spuren
Mangan	0,49	Spuren
Schwefel	1,03	0,408
Phosphorsäure	5,22	3,465
	100,38	99,363
Gehalt an metallischem Eisen	36,51	43,23
„ „ Phosphor	2,24	1,51

β) Bestandtheile der Eisenprobe.

Metallisches Eisen	99,71
Kohlenstoff	0,12
Silicium	0,065
Schwefel	0,027
Phosphor	0,074

Es existiren allerdings Analysen von Schmiedeeisenproben aus Cleveland-Roheisen, in Danks' Puddelofen verarbeitet, welche nicht mehr Phosphor aufweisen, als vorstehende Eisenanalyse. C. W. Siemens versichert indessen, dass andere Analysen seines Fabrikates im Phosphorgehalt noch unter einem Sechstel des obigen bleiben. Ob die fortgesetzten Versuche in dieser Richtung für die Zukunft zu dem gewünschten Resultate führen, oder ob der mit allen Verbesserungen der Neuzeit ausgestattete Hohofen im Verein mit dem rotirenden Puddelofen den Sieg davon tragen werden, lassen wir dahingestellt sein.

Nach der Einführung des Roheisens, zu Anfang des 17 Jahrhunderts, bediente man sich zur Umwandlung desselben in Schmiedeeisen einer Art kleiner Frischöfen. In diesen wurde das Roheisen geschmolzen und dann bis zur fast gänzlichen Verbrennung des Kohlenstoffes einem Windstrom ausgesetzt. Erst vor etwa 100 Jahren führte Cort das

Puddeln ein. Trotzdem ist noch heute die oben erwähnte Frischarbeit unter der Bezeichnung „Feinen“ zur Vorbereitung des Roheisens für den Puddelofen an manchen Orten im Betrieb und namentlich da, wo es gilt, schlechtere Sorten Roheisen zu Stahl zu verarbeiten. Es ist übrigens auch anzunehmen, dass das Roheisen bei längerer Behandlung in einem Bade von geschmolzenem Eisenoxyd mehr von seinem Phosphorgehalt verliert als bei der Verarbeitung im Puddelofen. Welche Umwandlung das Roheisen in Bezug auf den Gehalt an Metalloiden im Feinfeuer erfährt, ist aus nachstehenden, vor Kurzem angestellten Analysen ersichtlich:

Metalloide.	Versuch angestellt auf *Bowling Works* mit Bowling Roheisen.			Durchschnitt von 3 Versuchen angestellt auf *Bowling Works* mit Bowling Roheisen.			Versuch angestellt auf *Tudhoe Ironworks* mit Clarence III Roheisen.		
	Roheisen.	Gefeintes Eisen.	Verlust. Proc.	Roheisen.	Gefeintes Eisen.	Verlust. Proc.	Roheisen.	Gefeintes Eisen.	Verlust. Proc.
Silicium .	1,255	0,150	88,05	1,250	0,123	90,12	2,80	0,12	90,57
Phosphor .	0,565	0,490	13,27	0,669	0,344	48,12	1,47	0,84	42,85
Schwefel .	0,033	0,025	24,24	0,0346	0,0233	29,77	0,11	Spuren	100,00
Kohlenstoff	3,686	3,342	9,33	3,743	3,410	8,89	3,12	2,50	19,87

Obgleich hier einzelne Unregelmässigkeiten vorkommen, so ist doch die Reihenfolge, in welcher die Metalloide vorstehend geordnet sind, gleichzeitig diejenige für das Maass ihres Austreibens im Feinfeuer. Der grössere Verlust an Kohlenstoff bei Clarence-Eisen mag abzuleiten sein von der grössern Zeitdauer dessen Verweilens im Feinofen, bedingt durch den grösseren Siliciumgehalt. Die anderen Abweichungen sind nicht aufgeklärt.

So verschieden auch in der „äusseren Erscheinung“ der Bessemer-Process von dem Feinprocess ist, so gleichen sie sich doch beide im Princip. In beiden Fällen befindet sich das Eisen während der Behandlung einem Strom gepresster Luft ausgesetzt, und durch den Oxydationsprocess entsteht eine ganz bedeutende Temperaturerhöhung; letztere ist indessen beim Bessemern erheblich grösser. Während beim Feinen der Wind nur auf der ihm grade dargebotenen Oberfläche des Eisens hinstreicht, durchdringt derselbe beim Bessemern die ganze Masse des Eisens, wodurch der Sauerstoff der Luft in viel innigere Berührung mit den einzelnen Eisentheilchen kommt und kräftiger auf dieselben einwirkt. Ausserdem liegt ein Unterschied in der Zeitdauer der beiden Operationen. Hiervon abgesehen, geschieht das Feinen in Gegenwart von reichlich Eisenoxyd enthaltender Schlacke, was beim Bessemern nicht der Fall ist. Auch die bei beiden Processen mit der Zusammensetzung des Eisens

vorgehenden Veränderungen treffen nicht überein. Das Silicium wird zwar bei beiden Methoden durch Oxydation grösstentheils ausgetrieben, der Phosphor hingegen, welcher beim Feinen unter den ausgetriebenen Metalloiden schon in zweiter Linie kommt, bleibt beim Bessemern sämmtlich in dem Eisen zurück.

Eine Anzahl Analysen von Clevelandeisen, indem man von Zeit zu Zeit Proben aus dem Converter nahm, veranschaulichen die Vorgänge beim Bessemerprocess:

1) Es wurde eine Charge Clarence Nr. 3 im Cupolofen geschmolzen, dann in den Converter ausgegossen und 5 Minuten dem Einfluss des Windes ausgesetzt. Die alsdann gezogene Probe verhielt sich in ihrer Zusammensetzung zu der des verbrauchten Roheisens, wie folgt:

	Kohlenstoff.	Silicium.	Schwefel.	Phosphor.
Roheisen . . .	3,60	1,76	0,175	1,64 Proc.
Probe	3,29	0,39	0,127	1,79 „
Verlust	8,61	77,72	16,63	(10,89 „ Zuwachs).

2) Zwei andere Proben von Clarence Nr. 3, nach 5 Minuten gezogen, ergaben im Durchschnitt:

	Kohlenstoff.	Silicium.	Schwefel.	Phosphor.
Roheisen . . .	3,14	1,68	0,10	1,43 Proc.
Probe	2,90	0,37	0,09	1,59 „
Verlust	7,63	77,96	(0,10 Zuw.)	(11,21 „ Zuwachs).

3) Clarence Nr. 3, während 9 Minuten dem Gebläse ausgesetzt:

	Kohlenstoff.	Silicium.	Schwefel.	Phosphor.
Roheisen . . .	3,452	1,626	0,120	1,423 Proc.
Probe	0,153	0,018	0,126	1,469 „
Verlust	86,03	98,80	(0,005 Zuw.)	(3,23 „ Zuwachs).

4) Clarence Nr. 3, während 16 Minuten dem Gebläse ausgesetzt:

	Kohlenstoff.	Silicium.	Schwefel.	Phosphor.
Roheisen . . .	3,48	2,07	0,05	1,46 Proc.
Probe	0,05	0,07	0,05	1,69 „
Verlust	98,56	96,61	0,00	(15,75 „ Zuwachs).

5) Clarence Nr. 3, während 20 Minuten dem Gebläse ausgesetzt:

	Kohlenstoff.	Silicium.	Schwefel.	Phosphor.
Roheisen . . .	3,87	1,910	0,046	1,92 Proc.
Probe	0,063	0,007	0,062	1,62 „
Verlust	82,83	99,63	(34,78 Zuw.)	15,78 „ Zuwachs).

Im Allgemeinen kann man sagen, dass die Differenz gegen den ursprünglichen Gehalt an Metalloiden, in runden Zahlen und in Procenten ausgedrückt, folgende ist:

	Silicium.	Kohlenstoff.	Schwefel.	Phosphor.
Beim Feinen . . .	90 Verlust.	10 Verlust.	30 Verlust.	50 Verlust.
Beim Bessemern, je nach der Zeitdauer des Blasens . . .	77 bis 99 „	8 bis 99 „	—	10 bis 16 Zuwachs.

Um den wesentlichsten Unterschied, welcher zwischen dem Fein- und dem Bessemer-Process existirt, zum Zweck der vorliegenden Forschungen zu beseitigen, wurde ein Gemenge von geschmolzenem Eisenerz

und Schlacke im Gewicht von 20 bis 30 Proc. des zu verarbeitenden Roheisens in den Converter gegeben, worauf man das flüssige Eisen einlaufen liess und das Gebläse in Thätigkeit setzte. Es trat sehr bald eine energische Reaktion ein, ersichtlich aus dem gewaltsamen Auswerfen von Theilen der Schmelzmasse. Nach Verlauf von 10 Minuten wurde eine Probe gezogen. Die Analyse derselben ergab, dass das Eisen keinen Phosphor verloren hatte. Dies konnte daraus erklärt werden, dass die zugesetzten Erz- und Schlackenmassen, in Folge ihres geringern specifischen Gewichtes, auf der Oberfläche des Eisens schwammen, wodurch keine innige Berührung zwischen Metall und Zusatz möglich war.

Der Versuch wurde deshalb in anderer Art vorgenommen. In eine Charge von Clarence Nr. 4 wurde so lange geblasen, bis etwa der vierte Theil des Eisens oxydirt worden war. Das durch die darüber stehende Eisenmasse aufsteigende Oxyd hatte hinreichend Zeit, den Phosphor aus dem Eisen zu entfernen, wenn dies überhaupt möglich gewesen wäre. Das Eisen war nach der Operation flüssig wie Wasser, sämmtlicher Kohlenstoff daraus entfernt; allein der Phosphor blieb nach wie vor darin. Nachstehend die betreffenden Analysen des Eisens (I) und der gebildeten Schlacke (II).

I	Kohlenstoff.	Silicium.	Schwefel.	Phosphor.
Roheisen . . .	3,13	1,87	0,12	1,33 Proc.
Probe . . .	0,00	0,32	0,05	1,65 „
Verlust . . .	100,00	82,46	58,33	(24,81 „ Zuwachs).

II		
Eisenoxyd . . .	2,86	entsprechend 38,70 Proc. Eisen.
Eisenoxydul . . .	47,19	
Manganoxydul . .	2,92	
Kieselsäure . .	45,38	
Thonerde . . .	0,51	
Kalk	1,40	
Magnesia . . .	Spuren	
	100,26	

Aus den Resultaten der vorstehend angeführten Versuche scheint die Thatsache hervorzugehen, dass verschieden hohe Temperaturen auf ein Gemisch von geschmolzenem, phosphorhaltigem Eisen mit Eisenoxyd völlig entgegengesetzte Wirkungen haben können. Bei verhältnissmässig niedriger Temperatur im Puddelofen und Feinfeuer gibt das Eisen an das Eisenoxyd Phosphor ab. Bei der bedeutend höhern Temperatur im Bessemerconverter verliert das Eisen nicht nur keinen Phosphor, sondern vermehrt sogar seinen Gehalt an dieser Substanz. Nachstehender Versuch liefert einen weitern Beleg für diese Erscheinung. Eine Partie Clarence-Eisen wurde direkt aus dem Hohofen über eine dicke, in einem oben offenen Behälter befindliche Schicht geschmolzenes Eisenoxyd langsam abgestochen. In Folge der grössern specifischen Schwere durchdrang das Eisen die Oxydschicht und setzte sich auf den Boden des Behälters ab, von wo eine Probe genommen wurde. Die vorgenommenen Analysen ergaben:

	Kohlenstoff.	Silicium.	Schwefel.	Phosphor.
Roheisen	3,305	2,163	0,102	1,515 Proc.
Probe	2,731	0,028	0,056	0,838 „
Verlust	17,37	98,70	45,09	44,68 „
Verlust desselben Roheisens beim Feinen	19,87	90,57	100,00	42,85 „

Bei einem anderen Versuche blieb nur ungefähr 0,1 Proc. Phosphor im Eisen zurück.

Um eine möglichst vollständige Reinigung des Roheisens von den Metalloiden zu erzielen, ist es vor Allem nothwendig, dass sich das erstere im geschmolzenen Zustand befinde. Die Eigenschaft aber, bei verhältnissmässig niedern Temperaturgraden zu schmelzen, verleiht dem Eisen der Kohlenstoff. Die Reihenfolge, in welcher die oben genannten vier Metalloide beim Reinigungsprocess des Roheisens, vom Bessemern abgesehen, ausscheiden, belehrt nun, dass die Affinität des Eisens zum Kohlenstoff grösser ist als zu Silicium, Schwefel und Phosphor, und eben diese Eigenschaft ermöglicht daher die Entfernung der letztgenannten Stoffe im Puddelofen. Der alte sogenannte Handpuddelprocess ist nun aber in Bezug auf das zu erzeugende Produkt ein ausserordentlich unsicherer. Verbrennt der Kohlenstoff aus irgend welchem Grunde zu schnell, so hat der Phosphor nicht die nöthige Zeit zu seiner Entfernung. Ist während der Verbrennung des Kohlenstoffes die Temperatur im Puddelofen zu hoch, so wird der Phosphor ebenfalls in ungenügendem Maasse ausgetrieben. Selbst auf den anerkannt best geleiteten Werken ereignet es sich nur zur oft, dass derselbe Puddler mit demselben Material und in demselben Ofen, ganz gegen seine Absicht, Luppeneisen von sehr verschiedener Qualität herstellt.

Der grosse *Unterschied* zwischen dem *Einfluss des Bessemer-* und des *Puddelprocesses* auf den *Phosphorgehalt des Eisens* kann wohl, wie der Verf. mit Recht betont, nicht schlagender nachgewiesen werden, als durch folgende Experimente.

1) Eine Partie Clarence-Eisen wurde, nachdem im Converter fast sein sämmtlicher Kohlenstoff verbrannt worden war, im flüssigen Zustande zum einen Theil in einen auf die gewöhnliche Weise besetzten und zum andern Theil in einen mit Eisenoxyd besetzten Puddelofen gebracht. Das Eisen ballte sich schon nach 5 Minuten und die angestellten Analysen ergaben:

	Kohlenstoff.	Silicium.	Schwefel.	Phosphor.
Roheisen	3,48	2,07	0,05	1,46 Proc.
Nach dem Bessemern . .	0,05	0,07	0,05	1,69 „
Gepuddelt wie gewöhnlich	—	Spur	Spur	0,74 „
„ mit Eisenoxyd	—	Spur	Spur	0,54 „

2) Ein vorzugsweise Phosphor haltiges Roheisen, ähnlich wie oben behandelt, enthielt ursprünglich 2,10 Proc. Phosphor und nach dem Puddeln nur noch 0,56 Proc.

3) Noch vollständiger war die Austreibung des Phosphors bei einem vor dem Puddeln gefeinten Eisen:

Phosphorgehalt des Roheisens	. . .	1,47 Proc.
„ „ gefeinten Eisens	.	0,84 „
„ „ gepuddelten „	.	0,27 „

Aus den verschiedenen, in Vorstehendem mitgetheilten Analysen ist ersichtlich, dass Kohlenstoff und Silicium bis auf Spuren durch alle bis jetzt angewendeten Reinigungsprocesse des Roheisens entfernt werden können. Der Phosphor dagegen verlässt das Eisen nur bei verhältnissmässig niedrigen Temperaturgraden. Hieraus folgt, dass zur möglichsten Vertreibung des Phosphors im Puddelofen die erste Zeit nach dem Einschmelzen des Roheisens dazu benutzt werden muss, bei mässiger Temperatur durch eine intensive, gleichmässige Bewegung der ganzen geschmolzenen Masse dem Phosphor durch häufige und innige Berührung mit dem in der Schlacke enthaltenen Eisenoxyd Gelegenheit zur Oxydation zu geben.

Die Erfahrung lehrt, dass das Roheisen viel leichter die ihm anhaftenden fremden Stoffe abgibt, wenn es im flüssigen Zustand in den Puddelofen gebracht wird, als wenn man es kalt einsetzt. Die Luppenstäbe sind im erstern Falle stets stärker und enthalten weniger Phosphor. Eine Charge Clarence Nr. 4 ergab:

	Kohlenstoff.	Silicium.	Schwefel.	Phosphor.
5 Minuten im Bessemerconverter geblasen .	3,29	0,392	0,127	1,79 Proc.
Kalt gepuddelt . . .	0,033	0,105	0,013	0,597 „
Warm gepuddelt . . .	0,184	0,100	0,008	0,299 „

Bei einem andern Versuche wurde der Phosphorgehalt des Roheisens von 1,423 Proc., beim Kaltpuddeln auf 0,592 und beim Warmpuddeln auf 0,209 Proc. reducirt, während eine andere Charge desselben Eisens, ebenfalls warm gepuddelt, noch 0,328 Proc. Phosphor zeigte. Diese verschiedenen Resultate zeugen gleichzeitig wieder für die oben schon besprochene Unsicherheit des Handpuddelns. Als weitern Beleg hierfür dienen nachstehende von Snelus veröffentlichte Analysen. Es wurden von einer Sorte Roheisen drei Chargen gepuddelt und ergaben:

	Kohlenstoff.	Silicium.	Schwefel.	Phosphor.
Roheisen . . .	2,310	0,895	0,768	2,176 Proc.
1 Charge gepuddelt	—	0,692	0,089	0,446 „
2 „ „	—	0,338	0,064	0,386 „
3 „ „	—	0,184	0,044	0,201 „

Uebrigens sind die Schwankungen in Charakter und Qualität des beim Puddeln gewonnenen Produktes jedem Eisenhüttenmann zur Genüge bekannt.

Von Snelus[1]), sowie von Proctor liegen ferner interessante Analysen vor, welche nachweisen, in welcher Reihenfolge und in welchem Grade das in Danks' Puddelofen verarbeitete Roheisen die ihm beigemengten Metalloide abgibt. Die betreffenden Versuche wurden auf den Werken von Hopkins, Gilkes und Comp. angestellt. Man verfuhr dabei in der Weise, dass aus dem Puddelofen Proben genommen wurden: 1) nach dem Einschmelzen, 2) bei eintretendem Garen, 3) vor dem Luppenmachen und 4) von der fertigen Luppe. Sieht man hierbei von dem Schwefelgehalt des Eisens, welcher durchweg sehr gering ist und deshalb keine grosse Rolle spielt, ab, so ergibt sich aus diesen Analysen für die Reihenfolge, in welcher die andern drei Metalloide das Eisen verlassen, folgendes Schema:

	Anzahl der Procente jedes einzelnen Metalloids, welche aus dem Eisen ausgetreten waren in der			
	I.	II.	III.	IV. Periode.
Kohlenstoff . .	36	40	65	95
Silicium . . .	95	95	95	95
Phosphor . . .	68	70	70	74

Hieraus erhellt deutlich, dass das Silicium schon während des Einschmelzens aus dem Eisen entfernt wird; der Phosphor kommt erst in zweiter Reihe und zuletzt der Kohlenstoff. In der dritten Periode sind sich Phosphor und Kohlenstoff ungefähr gleich, und von da ab bleibt der Phosphor nahezu unverändert. Dieser Umstand leitet ebenfalls zu der schon weiter oben ausgesprochenen Ansicht, dass durch die erhöhte Temperatur, welche während der III. und IV. Periode im Puddelofen eintritt, das fernere Ausscheiden des Phosphors verhindert werde. Neben dieser Erscheinung bietet sich in recht auffallender Weise noch eine andere dar. Aus den Analysen geht nämlich hervor, dass der Phosphorgehalt des Eisens im Puddelofen zuweilen gegen das Ende des Processes eine Zunahme erfährt. Dies führt zu der Annahme, dass in diesem Falle die Temperatur im Puddelofen, oder wenigstens in einem Theile desselben, eine Höhe erreicht hat, bei welcher kein Phosphor mehr oxydirt wird, und dass bei dieser hohen Temperatur sogar Phosphor aus der Schlacke in das Eisen übergeht. Nach Mittheilung von C. William Siemens findet dieser Uebergang auch beim Siemens-Martin-Process statt. Es wurde nämlich festgestellt, dass ein so zu sagen phosphorfreies Eisen, wenn es im Siemens-Martin-Ofen mit Phosphor haltiger Schlacke verarbeitet wurde, gegen das Ende des Processes Phosphor aufnahm. Wenn wirklich der Phosphor die Eigenschaft hat, bei höhern Temperaturgraden aus der Schlacke an das Eisen überzugehen, so wird er dies eben so so wohl beim Maschinenpuddeln als beim Handpuddeln thun. Das erstere hat aber gegen letzteres den nicht zu unterschätzenden Vortheil

1) Jahresbericht 1872 p. 76.

einer gleichmässigern Arbeit und in Folge dessen einer gleichmässigern Temperatur in allen Theilen des Ofens. Es ist nachgewiesen, dass das Eisen beim Maschinenpuddeln mehr von seinem Phosphorgehalt verliert als beim Handpuddeln. Während das bei diesem hergestellte Luppeneisen im Cleveland-Distrikt gewöhnlich 0,35 bis 0,50 Proc. Phosphor enthält, zeigen viele mit dem Produkte aus Danks' Ofen vorgenommene Analysen nur 0,074 bis 0,257 Proc. dieser Substanz. Wie gleichmässig die Arbeit in diesen Oefen ist, bewies die jüngst angestellte Untersuchung auf den Phosphorgehalt eines Luppenstabes in seinen einzelnen Theilen. Man fand an den beiden Enden 0,178 und 0,179 Proc. und in der Mitte des Stabes 0,176 Proc.

Das, was mit Danks' Puddelprocess bis jetzt noch nicht in wünschenswerthem Maasse erreicht ist, beschränkt sich auf den Grad von Gleichmässigkeit in der Zusammensetzung der Luppen aus verschiedenen Arbeiten, welchen man von dieser Puddelmethode hätte erwarten dürfen. Es unterliegt jedoch wohl keinem Zweifel, dass bei andauernd strenger Ueberwachung und Beobachtung desselben durch geeignete Persönlichkeiten in nicht zu ferner Zeit alle Umstände erkannt werden, welche im Verlauf des Processes auf die Beseitigung der dem Eisen schädlichen Substanzen von Einfluss sind, und dass es schliesslich gelingen werde, uns diese Umstände dienstbar zu machen. —

Gautier[1]) bespricht den Manganstahl[2]). Seit einer Reihe von Jahren ist es versucht worden, mit dem Namen „Stahl" auch gewisse Eisenlegirungen zu bezeichnen, in denen der Kohlenstoff durch verschiedene einfache Stoffe, wie z. B. Wolfram, Chrom, Silicium, Bor, Mangan etc. ersetzt wird. Experimente haben nun gezeigt, dass eine derartige Verallgemeinerung dieses Begriffes gerechtfertigt erscheint. Bei der Annahme, dass Schmelzbarkeit, Streckbarkeit und die Fähigkeit sich in höherem Maasse härten zu lassen, die Haupteigenschaften des Stahles sind, ergibt sich, dass Manganstahl wirklich besteht. Als Beleg dafür kann die folgende Analyse angegeben werden:

Kohlenstoff 0,38, Mangan 1,38 und Eisen 98,24.

Im Bruche ist dieser Stahl von einem feinen Korne, weisslichgrau und sehr glänzend. Beim kalten Aushämmern lässt er sich zwar in geringem Maasse ausstrecken, reisst jedoch an den Kanten; wenn rothwarm, ist er so dehnbar wie Eisen und sehr weich, bei Weissglühhitze kann er leicht geschmiedet und ohne künstliche Mittel geschweisst werden. Wenn er im lichtrothen Zustande im Wasser getempert wird, so schuppt sich dessen Oberfläche ab und wird so hart wie Quarz; er wird zerbrechlich (spröde?), sein Bruch wird glänzender, fast ganz weiss und verliert den

1) Gautier, The Iron and Coal Trad. Review 1876; Chem. Centralbl. 1876 p. 736.
2) Vergl. Jahresbericht 1870 p. 22.

blauen Schimmer. Es sind dies die Eigenschaften des wirklichen Stahles. Wenn Mangan nicht in dieser Verbindung wäre, so würde vermöge der kleinen Quantität Kohlenstoff dieser Stahl in die weichen Qualitäten einzureihen sein, die wohl durch Ferromangan, nicht aber durch Spiegeleisen erzeugt werden können. Es liegt deshalb ein neuer Körper vor, der berufen erscheint, in der Metallurgie eine hervorragende Stellung einzunehmen. Setzt man voraus, dass bei dem Bessemer- oder Siemens-Martin-Process den Materialien von gewöhnlicher Reinheit $1^1/_2$ Proc. Mangan dadurch beigefügt wird, dass man hochprocentiges Ferromangan, z. B. solches von 60 bis 75 Proc. Mangan verwendet, so hat die Erfahrung gezeigt, dass nur ein halbes Proc. Mangan zur Reduktion des Eisenoxydes nothwendig ist und dass 1 Proc. Mangan mit blos 0,2 Kohlenstoff in dem Metalle zurückbleibt. Folgende Resultate wurden bei Festigkeitsproben mit vier verschiedenen Chargen dieses Metalles bei einem Mangangehalte von 1 Proc. erhalten:

	Tonnen auf den Quadratzoll			
	A	B	C	D
Elasticitätsgrenze . .	18,4	18,1	18,8	21,7
Bruchbelastung . . .	35,1	34,6	34,0	37,1
Ausdehnung in Procenten bei 8 Zoll Länge . .	20,0	21,0	20,0	21,77
Ausdehnung in Procenten bei 4 Zoll Länge . .	25,25	25,3	25,0	28,80

Dieses Metall kann, wenn es bei Kirschrothhitze im Wasser getempert wird, im Durchschnitte einer Belastung bis zu 48 bis 50 Tonnen auf den Quadratzoll widerstehen und wird bei einer Länge von 8 Zoll um 4 Proc. ausgedehnt. Seine wichtigste Eigenschaft ist die grosse Widerstandsfähigkeit gegen Stösse. Wagenachsen z. B. haben bei der Erprobung Biegungen bis zu der Grösse von 5 Zoll zu ertragen und müssen dann in ihre ursprüngliche Lage wieder zurückkehren, wobei deren Durchmesser an der Stelle, wo das Fallgewicht einwirkt, 4 Zoll beträgt. Dieses ist, wie es die Fabrikanten wohl wissen, eine sehr schwierige Aufgabe, der nur ein gutes Material gewachsen ist. — Wenn sich ein Procent Mangan in dem, in oben angegebener Weise erzeugten Stahle befindet, so widersteht derselbe dieser Probe nicht blos ein, sondern mehrere Male, indem die Achse stets in ihre alte Stellung zurückspringt. Obwohl die verschiedenen Verwendungen, die dieses Metall finden dürfte, noch nicht bekannt sind, so ist doch zu ersehen, dass es besondere Vorzüge besitzt. Der verständigen Mengung und Behandlung der verschiedenen zu Gebote stehenden Grundstoffe wird in Zukunft mehr Aufmerksamkeit gezollt werden, während gegenwärtig nur Weniges darüber bekannt ist. Mangan ist derjenige unter den Grundstoffen, der am leichtesten zur Mischung verwendet werden kann, er ist leicht zu beschaffen und ist von besonderer Wirksamkeit.

Blair[1]) theilt folgende Analysen von Chromstahl[2]) mit.

	a.	b.	c.
Schwefel	0,005	Spur	Spur
Phosphor	0,021	0,020	0,005
Silicium	0,129	0,189	0,279
Graphit	0,811	0,920	1,186
Amorpher Kohlenstoff	0,014	0,015	1,013
Mangan	0,245	0,062	0,039
Kupfer	0,007	0,010	0,005
Nickel	Spr.	0,023	0,021
Kobalt	0,016	Spr.	0,018
Aluminium	0,034	0,029	0,026
Chrom, löslich . . .	0,615	0,212	0,399
„ unlöslich . .	0,021	Spr.	Spr.
Schlacke	0,320	—	—

Beiträge zur Analyse von Chromeisen und Chromstahl lieferte W. Galbraith[3]).

Gautier[4]) äussert sich über dichte Stahlgüsse[5]). Blasenräume im Innern des Stahls entstehen durch Kohlenoxydabsorption, verschwinden aber beim starken Hämmern oder Walzen, insofern die Blasenräume nicht mit einer Oxydhaut überzogen sind. Solche Blasenräume an der Aussenfläche lassen sich durch starkes Erhitzen der Stahlstäbe mit Quarzsand bestreut entfernen, indem das Eisenoxydul von der Kieselsäure aufgelöst wird. Wahrscheinlich erhält Krupp seine grossen dichten Stahlgüsse dadurch, dass kurz vor dem Gusse ein gewisses Quantum sehr siliciumreichen Roheisens hinzugefügt wird, wobei das in den Blasenräumen vorhandene Kohlenoxydgas mit Silicium, Kohlenstoff und Kieselsäure gibt ($2\,CO + Si = SiO_2 + 2\,C$). Der abgeschiedene Kohlenstoff wird vom Stahl aufgenommen, die Kieselsäure bildet bei der Bearbeitung zu entfernende Silicate. Nach Gautier's Versuchen ist aber solcher Stahl nicht immer von bester Qualität, meist sehr kohlenstoffreich, nicht frei von eingeschlossenem Eisensilicate und siliciumhaltig. Der Siliciumgehalt wirkt um so schädlicher, je grösser der Kohlenstoffgehalt. Zur Terre noire erzielt man einen blasenfreien Stahl durch Benutzung eigener im Hohofen dargestellter Mangan- und Eisensilicide, deren Siliciumgehalt die Blasenbildung durch Zerlegung des Kohlenoxydgases verhindert, während Mangan das Eisenoxydul reducirt und eine weitere Gaserzeugung durch fernere Einwirkung des Eisenoxyduls auf den Kohlenstoff hindert, indem sich ein leicht abscheidbares Doppelsilicat von Eisen- und Manganoxydul bildet. — Stahl im krystal-

1) Blair, Iron 1877 Vol. IX Nr. 232; Berg- und hüttenm. Zeit. 1877 Nr. 29 p. 251.

2) Jahresbericht 1873 p. 90; 1874 p. 80; 1876 p. 119.

3) Galbraith, Chemic. News 1877 XXXV Nr. 907 p. 151.

4) Gautier, Iron and Steel Institut 1877 Nr. 8; Oesterreich. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen 1877 Nr. 24 p. 169; Berg- und hüttenm. Zeit. 1877 Nr. 30 p. 260.

5) Vergl. Jahresbericht 1872 p. 101.

linischen Zustande ist spröde und kann ihm diese üble Eigenschaft benommen werden durch Wiedererhitzen bis zur Kirschrothglut, durch Schmiedung in genügend hoher Temperatur und schnelle Erkaltung des gegossenen Metalles. Der unbearbeitete, dichte Gussstahl ist weder weicher noch schwächer als der Stahl von derselben Textur, welche ihm durch Bearbeitung in einer angemessenen Temperatur ertheilt worden ist. Zu Terre noire zeigten rohe Ingots 7,8—7,9 specifisches Gewicht, während der gewalzte Stahl nie 7,81 specifisches Gewicht erreicht, woraus sich folgern lässt, dass durch die Walzarbeit nicht allein die Textur, sondern auch das specifische Gewicht geändert, das Volum nicht vermindert, sondern vermehrt wird, und mit dem grössern specifischen Gewicht des rohen, dichten Gusses auch dessen Festigkeit eine grössere sein dürfte, weshalb, nach der Meinung des Verf's., von Whitworth's mechanischem Pressen Nichts zu hoffen und das angestrebte Ziel, die grössere Festigkeit, nach dem Verfahren zu Terre noire einfacher zu erreichen sei. Nach Holley's Beobachtungen des Verfahrens zu Terre noire sind zur Erzeugung dichter fester Güsse erforderlich: die möglichste Abhaltung des Sauerstoffs während aller Stadien des Processes, die Gegenwart von Mangan und Silicium im Ueberschuss und die thunlichste Abhaltung von Kohlenstoff, weil sonst das Produkt brüchig wird. Es muss deshalb beim Martiniren das Metallbad zur Auflösung des geschmeidigen Eisens durch Einschmelzen von Spiegeleisen hergestellt werden. Die Menge des anwesenden Mangans ist nach Farbe und sonstigem Ansehen der Schlacke zu beurtheilen. Auch werden Metallproben genommen.

S. Kern[1]) macht (im Anschlusse an vorstehende Arbeit Gautier's) darauf aufmerksam, dass zur Herstellung von blasenfreiem Gussstahl Legirungen von Silicium und Mangan als Zusatz empfehlenswerth seien.

Die zur Herstellung des Whitworth-Stahles[2]) unter hydraulischem Drucke erforderliche Presse ist in Armengaud's *Publication industrielle*[3]) beschrieben und abgebildet worden. (Das Princip der Darstellung des Whitworthstahles findet bekanntlich auch bei der Fabrikation der Stahlbronze von Uchatius Anwendung.)

M. Lill und H. Sturm[4]) analysirten Puddelstahl (a) und Herdfrischstahl (b) aus Reichraming (Ober-Oesterreich) mit folgendem Resultat:

---

1) S. Kern, Chemic. News 1877 XXXV Nr. 914 p. 226.
2) Jahresbericht 1867 p. 89; 1871 p. 12.
3) Armengaud, Publication industrielle XXIII p. 381; Dingl. Journ. CCXXV p. 423.
4) M. Lill und H. Sturm, Berg- und hüttenm. Jahrbuch 1876 p. 333; Dingl. Journ. CCXXIII p. 325.

	(a)	(b)
Kohlenstoff	0,758	0,899
Silicium	0,048	0,029
Phosphor	0,019	0,019
Schwefel	0,002	0,005
Mangan	0,180	0,043
Kobalt, Nickel	0,003	Spur
Kupfer	0,005	0,004
Schlacke (und Eisenoxyd)	1,217	0,633

Jacob Reese[1]) ersann einen direkten Process der Stahl- (und Eisen-) Fabrikation, im Wesentlichen darin bestehend, dass man die Erze in einem Kupolofen schmilzt, dann in einen Converter laufen lässt und endlich einen Strom Petroleumgas durch das geschmolzene Erz drückt. Die Ergebnisse waren mangelhaft. Bessere Resultate erzielte man durch Anwendung eines Gemisches von Benzin und Wasserdampf. Die Versuche wurden durch verschiedene Umstände unterbrochen. John W. Langley[2]) gibt bemerkenswerthe Anhaltspunkte zur Ermittelung der Beziehungen zwischen Struktur, Dichte und chemischer Zusammensetzung des Stahls.

P. Regnard[3]) beobachtete die Gegenwart von freiem Ammoniak im Gussstahle. Wie Andere, so hat auch der Verf. aus den Bruchflächen verschiedener Gussstahlstücke eine Gasentwickelung beobachtet, wobei der Geruch von freiem Ammoniak bemerklich wurde. Als man die Bruchfläche mit Seifenwasser befeuchtete, bildete sich eine reichliche Menge Schaum. Das Ansehen der Bruchfläche war krystallinisch und variirte etwas von dem Rande nach dem Centrum hin. Uebrigens ging die Gasentwickelung in der Regel vom Centrum aus, was sehr leicht beobachtet werden konnte, indem man die Stahlstücke unter Wasser tauchte. Der Verf. fing aus mehr als 100 Bruchstücken eine genügende Menge des Gases auf, um es analysiren zu können. Es brannte mit kaum sichtbarer Flamme und detonirte stark nach Beimischung von Luft. Die Analyse zeigte, dass es fast reiner Wasserstoff war, der Spuren von Acetylen enthielt. Man könnte vielleicht hieraus schliessen, dass der Wasserstoff und Stickstoff, welche in dem flüssigen Metalle gelöst waren und sich wegen des raschen Abkühlens der Gussstücke nicht frei entwickeln konnten, sich als Ammonium, NH_4, mit dem Eisen verbunden haben. Der Verf. beabsichtigt, diese Beobachtungen noch fortzusetzen. Auch Barré[4]) beobachtete beim Zerbrechen von Siemens-

1) Jacob Reese, Scientif. Americ. Suppl. 1876 Jan. p. 869; Dingl. Journ. CCXXIV p. 336.

2) John W. Langley, Nach dem American Chemist in Chemic. News 1877 XXXV Nr. 906 p. 137.

3) P. Regnard, Compt. rend. LXXXIV p. 260; Monit. scientif. 1877 Nr. 423 p. 323; Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVII Nr. 11 p. 520; Chemic. News 1877 XXXV Nr. 901 p. 95; Dingl. Journ. CCXXIV p. 230; Chem. Centralbl. 1877 p. 249.

4) Barré, Polyt. Review 1877 III Nr. 5; Monit. scientif. 1877 Nr. 421 p. 95; Berg- und hüttenm. Zeit. 1877 Nr. 11 p. 96.

und Bessemerstahl Ammoniak, durch Geruch und Lakmuspapier nachweisbar.

Ueber das Vorkommen von eingeschlossenem Sauerstoff im Stahl, insbesondere im Bessemerstahl, stellte S. Kern[1]) eine Reihe von Versuchen an, die das Ergebniss lieferten, dass der Sauerstoff darin in unerheblicher Menge sich finde. Fünf Analysen von Stahlsorten ergaben 0,054; 0,037; 0,025; 0,040; 0,031 Proc. Sauerstoff[2]).

H. Wedding[3]) lieferte eine Schilderung der Bessemeranlage auf der Vulcanhütte zu St. Louis am Mississippi.

H. Wedding[4]) stellte eine statistische Uebersicht des Bessemerns zusammen, gegen deren Richtigkeit von verschiedenen Seiten Einsprache erhoben wurde, so u. A. von Brauns[5]).

Zu der im vorigen Jahre[6]) veröffentlichten Arbeit A. Jarolimek's über das Stahlhärten fügt Fr. Dietlen[7]) (in Reutlingen) einige Bemerkungen, die wir ihrem wesentlichen Inhalte nach mittheilen. In gewissen Ingredienzien lassen sich kleine Stahlstückchen härten, während grössere Stahlstücke in demselben entweder nur Federhärte erhalten oder öfters nur regenerirt werden; so härten z. B. die Uhrmacher Bohrer und Reibahlen in Unschlitt und Siegellack. Glühender Stahldraht von 4 bis 6 Millim. Durchmesser wird durch Eintauchen in Petrol gehärtet; derselbe von 8 bis 10 Millim. Dicke wird, auf dieselbe Weise behandelt, blos regenerirt. Die Temperatur, auf welche der Stahl erhitzt werden muss, ist für jede Stahlsorte fast eine andere. Der eine Stahl wird schon bei dunkler Rothglut hart (z. B. der von Gaspar in Cannstatt), während Gerb- und Puddelstahl zur Hellrothgluthitze gebracht werden müssen. Man wird die Temperatur im Durchschnitt auf 600 bis 700° anschlagen dürfen, da 500° wohl nur dunkle Rothglut geben und bei dieser ein Stahl selten noch brauchbare Härte annimmt. Englischer Gussstahl (von Huntsman) wird sehr weich, wenn er, bis zur Rothglut erhitzt, in der Luft sich abkühlt, bis er schwarz wird, und dann schnell im Wasser vollends abgekühlt wird. Das verschiedene Verhalten des Stahls beim Härten möge, meint der Verfasser, hauptsächlich von dem verschiedenen Gehalt an Kohlenstoff herrühren, da Stahl, in verschlossenen Gefässen erhitzt, keine so starke Glühhitze erfordert wie im offenen Feuer. Auch müsse Stahl, der öfters gehärtet wird, zu jeder folgenden Härtung mehr erwärmt werden, wenn er nicht

---

1) S. Kern, Chemic. News 1877 XXXVI Nr. 920 p. 20.

2) A. H. Allen macht (Chemic. News XXXVI Nr. 921 p. 33) darauf aufmerksam, dass in S. Kern's zahlreichen analytischen Veröffentlichungen sich mitunter auffallende Rechnungsfehler vorfänden.

3) H. Wedding, Verhandl. des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses 1877 Nr. 3 p. 249.

4) H. Wedding, Deutsche Industriezeit. 1876 p. 423.

5) Brauns, Deutsche Industriezeit. 1876 p. 504, 506.

6) Jahresbericht 1876 p. 119.

7) Fr. Dietlen, Dingl. Journ. CCXXI p. 518; Industrie-Blätter 1876 p. 369; Deutsche Industriezeit. 1876 p. 424.

wieder regenerirt wird. Auch bei Anwendung von Härtemitteln braucht die Glühhitze nicht so stark zu sein, da die Härtemittel dem Stahl theils Kohlenstoff zuführen, theils die Luft abhalten, damit der Kohlenstoff nicht verbrennt. Auch die Zusammenziehung des Stahls hängt von dem Gehalt an Kohlenstoff ab, da Stahl, welcher im Feuer auf einer Seite dem direkten Wind ausgesetzt wurde, sich auch einseitig zieht oder auf dieser Seite Risse bekommt. Wenn grössere Stahlstücke nur theilweise oder kurze Zeit eingetaucht werden, so werden sich fast immer Sprünge oder Risse bilden; grosse Stücke springen oft erst nach mehreren Stunden, wenn sie nicht so lange in der Härteflüssigkeit bleiben, bis sie durchaus abgekühlt sind. Eine Löffelstanze, die Abends gehärtet und zu bald aus dem Wasser genommen wurde, sprang den andern Morgen um 8 Uhr, ohne dass sie in der Zwischenzeit berührt worden wäre. Die Bildung von Rissen beim theilweisen Abkühlen sieht man sehr deutlich, wenn man Meissel, die öfters gehärtet wurden, ausstreckt; dieselben sind an der Stelle, bis zu welcher sie abgekühlt wurden, voll hufeisenförmiger Risse, deren Rundung der Schneide zugekehrt ist. Es dürfte also das Härten im Metallbad mit kurzem Verweilen in demselben für grössere Stücke nicht zu empfehlen sein, auch wenn es möglich wäre, die Temperatur derselben immer genau zu reguliren. Ein weiterer Uebelstand des Metallbades ist, dass die Ecken und Spitzen beinahe momentan in demselben anlaufen, weshalb es für Stücke von ungleichen Dimensionen oder scharfen Kanten auch nicht zum Anlassen verwendbar ist.

Den erforderlichen Härtegrad blos durch Abkühlen ohne Anlassen zu geben, wird selten gelingen, da der Stahl hierbei immer spröde bleibt, oder nicht die nöthige Härte erhält. Für Metallbearbeitungswerkzeuge hat Verf. als bestes Verfahren gefunden, wenn der Stahl gut bedeckt bis zur Dunkelrothglut erhitzt, hierauf mit Härtepulver bestreut, bis zu dem der Stahlsorte entsprechenden Hitzegrad gebracht, rasch in nicht zu kaltem Wasser abgekühlt wird; hierauf wird der Gegenstand abgetrocknet und untersucht und, wenn er ohne Fehler ist, mit Oel bestrichen und auf Kohlenfeuer oder bei kleinern Gegenständen über der Weingeistlampe erwärmt, bis eine gleichförmige hell- oder dunkelgelbe Farbe den Gegenstand bedeckt, worauf derselbe zur langsamen Abkühlung bei Seite gelegt wird. Durch das langsame Abkühlen nach dem Anlassen wird der höchste Grad von Elasticität erreicht. Das billigste und beste Härtepulver könne man sich aus 3 Theilen Klauenmehl und 1 Theil Kochsalz herstellen. Der Vorschlag Jarolimek's, durch Wasserdampf zu härten, ist von dem Verf. probirt worden. Dampf allein kühlt den Stahl nicht dermaassen ab, dass er hart wird; mit einem Gemisch von Wasser und Dampf hat der Verf. Stahlblech sowie grössere Gewindbacken gehärtet und damit eine bedeutende Härte erhalten. Das Stahlblech hat Verf. nur von einer Seite dem Strahl aus dem untern Probirhahn eines Dampfkessels mit 4 Atmosphären Druck ausgesetzt, und war dasselbe bis zur Mitte gehärtet; die untere Seite war weich. Die Gewindbacken waren so hart, dass Verf. sie anlassen konnte.

Dünne Gegenstände, welche dem Verziehen beim Härten ausgesetzt sind, lassen sich sehr gut zwischen kalten Metallplatten härten; nur muss man darauf sehen, dass beide Platten den glühenden Stahl zugleich von beiden Seiten berühren, da sonst leicht eine Verkrümmung auf der zuerst berührten Seite auftritt. Um Gegenstände, die sich verzogen haben, beim ersten Abkühlen wieder gerade zu biegen, benützt man das Anlassen. Man spannt den Gegenstand mittelst eiserner Schraubzwingen auf ein Stück Eisen, so dass die hohle Seite dem Eisen zugekehrt ist, erwärmt nun das Ganze langsam über Kohlenfeuer; wenn der Gegenstand anfängt, gelb zu werden, kann durch Anziehen der Schraube, die auf die erhabene Stelle wirken muss, der Gegenstand langsam gerade gerichtet werden; sobald er die nöthige Anlauffarbe hat, wird er durch Begiessen mit Wasser auf die erhaben gewesene Seite abgekühlt, und behält nun diese Form nach dem Lüften der Schraube bei. Unbedeutende Krümmungen werden schon durch Erwärmen der hohlen Seite und nachheriges Benetzen der convexen Seite weggeschafft. —

Stummer's Ingenieur[1]) empfiehlt (wie schon früher häufig geschehen) das Quecksilber als bestes Mittel zum Härten des Stahles.

Als Beispiel der Werthsteigerung des Stahles erwähnte D. Adamson[2]) im Nord-Staffordshire-Ingenieurverein, dass Bessemerstahl in Form von Schienen jetzt zu 7 Mark pro Ctr. geliefert werde, während gewöhnliche Spiraluhrfedern, die 0,013 Grm. wiegen, in Manchester 18 Mark pro Dutzend kosten; danach würde der Preis eines Ctr. Stahl in Form von solchen Federn circa 6 Millionen Mark betragen. Die feineren Cylinderfedern kosten aber bis 120 Mark pro Dutzend, oder pro Ctr. circa 40 Millionen Mark. H. Wedding hatte bei einer ähnlichen Berechnung, die er angestellt hatte, den Preis von 1 Ctr. Spiralfedern zu circa 10 Millionen Mark gefunden. —

D. Statistik der Eisenproduktion.

Die Eisenproduktion in Preussen im Jahre 1876 betrug nach vorläufiger Ermittelung an Roheisen in den Oberbergamtsbezirken

Breslau	4,420,352	Ctr.
Halle	36,139	„
Dortmund	9,665,687	„
Bonn	10,363,000	„
Clausthal	1,164,103	„
Zusammen	25,649,281	Ctr.
Im Jahre 1875 wurden producirt	27,966,730	„
Mithin im Jahre 1876 weniger	2,317,449	Ctr.

1) Stummer's Ingenieur 1877 Nr. 126 p. 246; Berg- und hüttenm. Zeit. Nr. 7 p. 58.
2) D. Adamson, Deutsche Industriezeit. 1877 p. 248.

In den Jahren vorher wurden producirt: im Jahre 1874 25,605,370 Ctr., im Jahre 1873 31,478,041 Ctr., im Jahre 1872 29,156,704 Ctr., im Jahre 1871 25,958,805 Ctr., im Jahre 1869 23,611,587 Ctr., im Jahre 1866 16,071,044 Ctr.

An Stabeisen (durch Puddelbetrieb) wurden 16,287,640 Ctr., gegen 16,840,236 Ctr. im Jahre 1875, und an Stahl (durch Bessemer- und Martinofenbetrieb) 7,058,028 Ctr., gegen 7,296,161 Ctr. im Jahre 1875 producirt.

In Sachsen[1]) producirten im Jahre 1874 6 mit 8 Hohöfen und 503 Arbeitern arbeitende Werke aus 1,284,850 Ctr. Erzen, an Roheisen-Masseln und Gusswaaren erster Schmelzung zusammen 441,013 Ctr. im Werthe von 867,880 Thalern. Eisengiessereien gab es 111 mit 5498 Arbeitern. Dieselben verschmolzen 913,707 Ctr. Roheisen und 204,324 Ctr. Alteisen und erzeugten an Gusswaaren zweiter Schmelzung 987,262 Ctr. im Werthe von 4,530,722 Thaler (darunter 6438 Ctr. Hartguss). Die 7 Eisenfrisch- und Streckwerke verarbeiteten 448,447 Ctr. Roheisen und producirten 375,541 Ctr., davon an Fabrikaten zum Verkauf 80,097 Ctr. im Werthe von 345,177 Thaler und an Luppen und Rohschienen 294,017 Ctr. Ausserdem bestanden 11 Werke, welche aus Alteisen, gekauften Luppen und Roheisen 602,244 Ctr. im Werthe von 2,702,912 Thaler producirten. Die 3 Rohstahlwerke producirten mit 99 Arbeitern 215,103 Ctr., darunter 27,605 Ctr. im Werthe von 140,653 Thalern zum Verkauf und 187,298 Ctr. Rohstahlluppen und Schienen, und das eine Gussstahlwerk (Döhlen) producirte mit 245 Arbeitern 21,164 Ctr. im Werthe von 307,627 Thalern. —

In Elsass-Lothringen betrug die Hohofenproduktion:

	1875	1874
Roheisen in Masseln	4,638,747 Ctr.	4,956,821 Ctr.
Gusswaaren . . .	119,773 „	72,062 „
	4,758,520 Ctr.	5,028,883 Ctr.

Am 1. Januar 1877 war die (trostlose) Lage der Roheisenindustrie der Vereinigten Staaten folgende:

	Betrieb mit Holzkohlen	Betrieb mit anderen Brennstoffen	Zusammen
Vorhandene Hohöfen . . .	285	430	715
Hohöfen in Betrieb	73	171	244
		in Tonnen	
Produktion pro Woche . . .	6630	38,120	44,750
Produktionsfähigkeit der ausgeblasenen Hohöfen pro Woche	15,275	51,895	67,170

Ueber die Eisenhüttenindustrie Russlands im Jahre 1875 sind nachstehende amtliche Angaben veröffentlicht worden.

1) Deutsche Industriezeit. 1876 p. 409.

α) Die Roheisen-Produktion belief sich auf
23,212,772 Pud.

In den Vorjahren betrug dieselbe:

1869	=	20,103,864 Pud,
1870	=	21,959,326 „
1871	=	21,932,989 „
1872	=	24,374,956 „
1873	=	23,464,307 „
Im Durchschnitt	=	22,367,088 Pud.

β) An Schmiedeeisen wurden hergestellt
18,269,281 Pud.

In den Vorjahren betrug die Schmiedeeisen-Produktion:

1869	=	14,399,820 Pud,
1870	=	15,217,908 „
1871	=	15,506,413 „
1872	=	16,368,476 „
1873	=	15,585,387 „
Im Durchschnitt	=	15,415,600 Pud.

γ) An Stahl wurden hergestellt:
469,718 Pud.

In den Vorjahren betrug die Stahlproduktion:

1869	=	439,217 Pud,
1870	=	536,086 „
1871	=	442,241 „
1872	=	511,727 „
1873	=	546,033 „
Im Durchschnitt	=	494,840 Pud.

δ) An Gusswaaren wurden hergestellt:
2,626,061 Pud.

Die Produktion der Vorjahre an Gusswaaren belief sich

1869	auf	1,825,788 Pud,
1870	„	1,964,742 „
1871	„	1,933,099 „
1872	„	2,036,300 „
1873	„	2,451,060 „
Im Durchschnitt	auf	2,042,197 Pud.

Die Eisenproduktion des Jahres 1874 hat gegen die Durchschnittsproduktion der letzten 5 Jahre nicht unbedeutend zugenommen, indem sich die Roheisenproduktion um 154,316 Pud, die Schmiedeeisenproduktion um 2,853,681 Pud, die Gusswaarenproduktion um 583,864 Pud vermehrt hat: die Stahlproduktion dagegen hat sich um 25,122 Pud vermindert. Die Schmiedeeisenproduktion zeigt eine auffallende Steigerung im Vergleiche zur Roheisenproduktion. In Folge des durch die rasche Entwickelung des russischen Eisenbahnnetzes hervorgerufenen gesteigerten Bedarfes an Eisenbahnmaterial hat man sich nämlich vielfach auf die Stabeisenbereitung aus ausländischem Roheisen sowohl als aus alten Eisenbahnschienen gelegt.

Durch die inländische Eisenproduktion wird aber kaum die Hälfte des Eisenbedarfes Russlands befriedigt. Um sich hiervon zu überzeugen, bedarf es nur eines Blickes auf die Quantität der zum Bau und zur Remonte der russischen Eisenbahnen erforderlichen Schienen. Das russische Eisenbahnnetz hat gegenwärtig eine Länge von 20,000 Werst und vergrössert sich jährlich um 1500 bis 2000 Werst. Das zur Instandhaltung desselben jährlich erforderliche Schieneneisenquantum beträgt 20 Millionen Pud, also mehr als die Gesammt-

Schmiedeeisenproduktion Russlands beträgt. Da Steinkohlen und Eisenerze in Russland in hinreichender Menge vorhanden sind, so ist die Entwickelung der Eisenindustrie gegenwärtig eine der brennendsten wirthschaftlichen Fragen für Russland.

Silber.

H. Hahn[1]) (auf den *Wyandotte Silver Smelting and Refining Works* zu Wyandotte, Michigan) übersandte der Redaktion des Jahresberichtes Beiträge zur Hydrometallurgie des Silbers, die sich zunächst auf die Löslichkeit des Chlorsilbers in Salzlösungen beziehen. Die vom Verf. erhaltenen Resultate weichen von denen Aug. Vogel's[2]) gewaltig ab. Sie sind in folgender Tabelle enthalten:

	Proc. an Salz	Gesättigt bei	Proc. an AgCl	Proc. an Ag	Spec. Gewicht	bei	100 Cubikcentim. enthalten Silber in Grm.
KCl	24,95	19,6°	0,0776	0,0584	1,1774	19,6°	0,0688
NaCl	25,96 [1])	„	0,1058	0,0793	1,2058	„	0,0956
NH_4Cl	28,45	24,5°	0,3397	0,2551	1,0835	30,0°	0,2764
$CaCl_2$	41,26	„	0,5718	0,4300	1,4612	„	0,6283
$MgCl_2$	36,35	„	0,5313	0,3999	1,3350	„	0,5339
BaCl	27,32	„	0,0570	0,0429	1,3017	„	0,0558
$FeCl_2$	30,70	—	0,1686	0,1269	1,4199	20,0°	0,1802
Fe_2Cl_6	37,48 [2])	—	0,0058	0,0044	1,4472	21,4°	0,0064
$MnCl_2$	43,85	24,5°	0,1996	0,1499	1,4851	30,0°	0,2226
$ZnCl_2$	53,34 [2])	—	0,0134	0,0101	1,6005	„	0,0162
$CuCl_2$	44,48 [2])	24,5°	0,0532	0,0399	1,5726	„	0,0627
$PbCl_2$	0,99	„	0,0000	0,0000	1,0094	„	0,0000

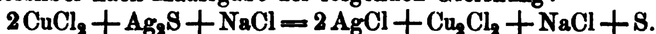
1) Mit Gyps gesättigt. 2) Saure Lösung.

Verf. hat mit vollständigem Erfolge eine Lösung, die ungefähr 30 Proc. $(Ca,Mg)Cl_2$ enthielt, gebraucht, um automatisch aus gechlortem Silbererz *das Silber auszuziehen* und dasselbe durch Blei niederzuschlagen. Bei Anwendung einer grösseren Menge Erz ist es nöthig, dasselbe, ehe es in das Laugefass kommt, mit so viel Lauge zu mischen, dass die Schwefelsäure gefällt wird, um eine Verstopfung des Filters durch Gyps zu verhindern. Ein zu grosser Zink- und Bleigehalt der Lauge (Chlorblei löst sich bedeutend mehr in Chlorcalcium- beziehungs-

1) H. Hahn, eingelaufen bei der Redaktion den 22. Febr. 1877 (vergl. auch Engin. and Min. Journal 1873 Nov. 25 und Statistics of Mines etc. by R. W. Raymond, Washington 1874 p. 435).
2) Vergl. Jahresbericht 1874 p. 481.

weise -magnesiumlösung, als in Wasser) wird zeitweise durch Kalkmilch entfernt. —

D. W. Brunton[1]) schildert die hydrometallurgische Silbergewinnung mittelst thioschwefelsaurem Calciums[2]) und macht über die Ausführung dieser zuerst von Kiss auf den Stewart-Schmelzwerken in Georgetown (Colorado) angewendeten Methode die folgenden Mittheilungen. Nachdem die Erze einer Chlorirung in Oefen unterworfen gewesen sind, werden dieselben in hölzerne runde Fässer von 2,7 Meter Durchmesser und 1,2 Meter Höhe gebracht. Jedes Fass enthält 2 Tonnen Erz und ist im Innern mit einem rotirenden Arme (Schaufel) versehen. Die Fässer haben gleichfalls dichtschliessende Deckel und über den Deckeln zwei mit Ventilen versehene Röhren zur Zuführung von Dampf und schwefliger Säure. In die mit dem erforderlichen Quantum Erz gefüllten Fässer wird nun die unter dem Namen Hunt und Douglas-Flüssigkeit bekannte Lösung von Chlornatrium und Eisenchlorür aus einem oberhalb der Fässer stehenden Behälter gelassen. Die Fässer werden dann durch die Deckel geschlossen und die darin befindlichen rotirenden Arme durch Maschinen in Bewegung gesetzt, während zugleich durch eine der erwähnten Röhren den Fässern schweflige Säure zugeführt wird und durch die zweite Röhre Wasserdampf, um den Inhalt der Fässer auf das höchst Mögliche zu erhitzen. Alles im Erze befindliche Kupferoxyd wird nun durch das Eisenchlorür aufgelöst. Die zugeführte schweflige Säure wird in einer geschlossenen Retorte dargestellt, welche mit Schwefelkies und Rohschwefel gefüllt ist, und in die ein starker Windstrom geleitet wird. Die Retorte mündet in eine der mit den Fässern in Verbindung stehenden Röhren. Im Falle man die schweflige Säure in diesem Stadium des Processes der Masse nicht zuführte, so würde aus Eisenchlorür durch den oxydirenden Bestandtheil im Erze Eisenchlorid gebildet und Kupfer niedergeschlagen werden. Vermöge der Anwesenheit von Chlornatrium verwandelt nun das Chlorkupfer alles im Erze befindliche Schwefelsilber in Chlorsilber nach Maassgabe der folgenden Gleichung:



$$2\,CuCl_2 + Ag_2S + NaCl = 2\,AgCl + Cu_2Cl_2 + NaCl + S.$$

Nachdem die rotirenden Arme in den Fässern 5 Stunden lang in Bewegung waren, setzt man dieselben in Ruhe, damit die Lösung sich absetzen kann, und sobald dieselbe sich geklärt hat, wird sie abgezapft und Wasser in die Fässer gelassen, auch wieder Dampf hinzugeführt und die rotirenden Arme von Neuem in Bewegung gesetzt. Nach zweistündigem Waschen mit heissem Wasser wird der Apparat dann wieder in Ruhe gerückt, damit der Inhalt sich absetze. Das klare Wasser wird jetzt abgelassen und hierauf thioschwefelsaurer Kalk mittelst eines Gummischlauches aus dem oberhalb der Fässer stehenden Reservoir

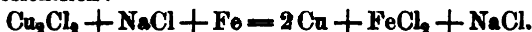
1) D. W. Brunton, Dingl. Journ. CCXXII p. 177; Chem. Centralbl. 1876 p. 745; Berg- und hüttenm. Zeit. 1877 Nr. 36 p. 318.

2) Thioschwefelsäure ist die frühere unterschweflige Säure. D. Redakt.



in die letzteren geführt; die rotirenden Arme werden wiederum angelassen und die Lösung durch Dampf auf 38 ° erhitzt. Der Apparat wird jetzt 4 Stunden lang in Thätigkeit erhalten und darnach eingestellt, damit die Flüssigkeit sich klären kann, und die klare Silberlösung wird nun abgezapft. Ist das Erz sehr reich an edlen Metallen, so wird die Behandlung mit dem Kalksalze wohl 3 Stunden lang wiederholt. Nachdem letzteres Salz abgezogen ist, behandelt man das Erz wiederum mit zu etwa 40 ° erhitztem Wasser, welches dann nach dem Klären abgelassen wird. Endlich entleert man das Fass von dem Erze, indem man einen Strom Wasser darauf leitet, während man zugleich die rotirenden Schaufeln in Bewegung setzt und vorher noch ein am Boden des Fasses befindliches Abzugsloch öffnet. Auf diese Weise kann der Apparat in wenigen Minuten entleert, gereinigt und für eine neue Charge vorbereitet werden.

Die Chlornatriumeisenchlorürlösung führt man nach dem Abzapfen vom Operationsfasse durch ein Filtergefäss, um mechanische Unreinigkeiten daraus zu entfernen, und leitet dieselbe hierauf durch eine Anzahl kleiner, mit Eisenstücken gefüllter Behälter, um das Kupfer darin niederzuschlagen und die Flüssigkeit auf ihre ursprüngliche Zusammensetzung zurückzuführen. Der hierbei stattfindende Process ist aus folgender Gleichung ersichtlich:



$$Cu_2Cl_2 + NaCl + Fe = 2\,Cu + FeCl_2 + NaCl.$$

Die Flüssigkeit ist nun wieder für den Gebrauch fertig und wird in das dafür bestimmte Reservoir gepumpt. Das Waschwasser wird auf dieselbe Weise behandelt, in kupfernen Pfannen auf 15 ° B. eingedampft und ebenfalls in das betreffende Reservoir geschafft. Die das Silber enthaltende thioschwefelsaure Lösung wird durch Filterbehälter in grosse Niederschlagsgefässe geleitet. Die Art, in welcher die Lösung von Statten geht, erläutert die folgende Gleichung:



$$2\,AgCl + 3\,CaS_2O_3 = Ag_2Ca_2S_6O_9 + CaCl_2.$$

Das Silber wird durch Schwefelcalcium aus der Lösung gefällt; nach Zusatz des Niederschlagsmittels rührt man stark für einige Minuten und lässt dann den Niederschlag sich auf dem Boden des Gefässes sammeln. Der chemische Vorgang dabei ist folgender:



$$Ag_2Ca_2S_6O_9 + CaS = Ag_2S + 3\,CaS_2O_3.$$

Nachdem die Flüssigkeit sich geklärt hat, wird sie in das Regeneratorgefäss gelassen und schwefl. Säure hindurch geführt, wodurch alles beim Fällen etwa überschüssig angewandte Schwefelcalcium in folgender Weise umgewandelt wird:



$$2\,CaS + 3\,SO_2 = 2\,CaS_2O_3 + S.$$

Die regenerirte Flüssigkeit wird dann gleichfalls zu fernerem Gebrauche in das betreffende Reservoir gepumpt. Das Wasser, mit welchem das Erz nach der Behandlung mit thioschwefelsaurem Kalk gewaschen wurde, wird auf die gleiche Weise regenerirt, in eisernen Pfannen auf 8 ° B. eingedampft und in das Reservoir gepumpt. Sobald nun der Niederschlag in dem betreffenden Gefässe sich zu 125 bis 150 Millim.

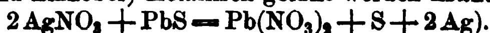
Höhe angesammelt hat, wird er zur Entfernung aller Unreinigkeiten mit heissem Wasser gewaschen, dann getrocknet und bei niedriger Temperatur in einem kleinen Flammofen geröstet, bis aller Schwefel ausgetrieben ist. Flussmittel, wenn solche erforderlich sind, werden noch zugesetzt und die Temperatur so erhöht, dass die ganze Masse in Fluss geräth. Man zieht dann die Schlacke ab und schöpft das reine Metall in Formen. Im Falle die Schlacken mehr als 20 Unzen Silber pro Tonne (etwa $^1/_2$ pro Mille) enthalten, werden sie zum Erze zurückgegeben.

H. Chadwick und W. Jardine[1]) (in Irvine, Schottland) liessen sich ein Verfahren der Gewinnung des Silbers aus kupferhaltigen Laugen (z. B. von der Behandlung der Kiesabbrände herrührend) in England patentiren. Aus der uns unverständlichen Patentbeschreibung ist hervorzuheben, dass das Silber mit Bleiacetat niedergeschlagen werden soll. Der zur Beseitigung des Kupfers mit heisser verdünnter Schwefelsäure behandelte Niederschlag werde mit Zink- und Schwefelsäure reducirt.

Brückner's rotirender Röstofen für Silbererze[2]), von dem eine eingehende Beschreibung von F. Bode[3]) vorliegt, ist nun vom Th. Egleston[4]) (am Columbia College in New-York, nach einer Bearbeitung von H. Hartmann) ausführlich geschildert worden. Die Beschreibung, auf die wir verweisen, ist durch Abbildungen verdeutlicht. —

Die Modification der Bleientsilberung von Flach und Guillem[5]) ist nach einem Vortrage von J. E. Stoddart[6]) von H. Hartmann[7]) beschrieben worden. Wir verweisen auf die Abhandlung.

S. Meunier[8]) fand, dass Silber aus seinen Lösungen durch natürliche Schwefelmetalle (Bleiglanz, Pyrit, Kupferkies, Zinkblende und Zinnober) metallisch gefällt werden könne (z. B.



$$2\,AgNO_3 + PbS = Pb(NO_3)_2 + S + 2\,Ag).$$

v. Haindl[9]) (in München) erwähnte in der Münchener Polyt. Gesellsch. eine eigenthümliche Art der Silberverfälschung beim

---

1) H. Chadwick und W. Jardine, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 724.

2) Jahresbericht 1872 p. 143; 1875 p. 190; 1876 p. 308.

3) Jahresbericht 1876 p. 303.

4) Dingl. Journ. CCXXIV p. 603.

5) Jahresbericht 1867 p. 91; 1868 p. 93; 1869 p. 100; 1870 p. 82; 1872 p. 97 und 99; 1873 p. 129 und 138; 1875 p. 171.

6) J. E. Stoddart, Engineering 1876 Sept. p. 240.

7) Dingl. Journ. CCXXV p. 67—70.

8) S. Meunier, Compt. rend. LXXXIV p. 638; Dingl. Journ. CCXXV p. 406; Monit. scientif. 1877 Mai p. 548; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 896.

9) v. Haindl, Dingl. Journ. CCXXIV p. 230; Berg- und hüttenm. Zeit. 1877 Nr. 21 p. 179.

Herstellen von Silberbarren. Wird nämlich Blei in die geschmolzene Silbermasse kurz vor dem Erstarren geworfen, so fliesst das Silber über das Blei, ohne es zu schmelzen und bedeckt dasselbe, so dass der Barren im Innern einen von aussen nicht wahrnehmbaren Bleikern hat, während die Umhüllung, von der man gewöhnlich durch Abhauen eines kleinen Stückchens die Probe nimmt, reines Silber ist.

E. Drechsel[1]) bespricht die Volhard'sche Silberbestimmung. Als der Verf. den Gehalt einer wässerigen Salzsäure auf die Weise zu bestimmen suchte, dass er ein gemessenes Volum derselben mit einer überschüssigen Menge titrirter Silberlösung fällte und den in Lösung gebliebenen Antheil Silber mittelst Rhodanlösung zurücktitrirte, fand er, dass der Endpunkt sich nicht scharf erkennen liess; die Flüssigkeit wurde auf Zusatz eines Tropfens Rhodanlösung röthlich, allein beim Umschwenken wurde sie fast vollständig entfärbt, und nur ein schwach gelblicher Farbenton blieb zurück. Der Grund dieser auffälligen Erscheinung liegt, wie einige Versuche alsbald lehrten, in dem Verhalten des Chlorsilbers gegen Rhodanlösungen. Es ist schon lange bekannt, dass Chlorsilber und auch Bromsilber mit wässeriger Jodkaliumlösung geschüttelt, diese schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig zersetzen; Chlorsilber in Wasser vertheilt färbt sich augenblicklich gelb, wenn man auch nur einen Tropfen verdünnter Jodkaliumlösung hinzufügt, und in der Flüssigkeit lässt sich keine Spur Jod mehr nachweisen. Aehnlich verhält sich nun Chlorsilber gegen Rhodankalium und Rhodanammonium. Schüttelt man deren Lösung mit frisch gefälltem Chlorsilber, so wird das Filtrat durch Ferrisulfat nicht geröthet; setzt man aber zu dem Chlorsilber nach dem Auswaschen Salzsäure und dann Ferrisulfat, so tritt sofort Rothfärbung ein. Rhodankalium hat sich somit mit einem Theile des Chlorsilbers zu Rhodansilber und Chlorkalium umgesetzt. Eine durch Rhodan rothgefärbte Ferrisulfatlösung lässt sich daher durch Schütteln mit Chlorsilber entfärben. Behandelt man den ausgewaschenen Niederschlag mit Salzsäure, so erhält man eine röthliche Lösung, die mit Ferrisulfat sofort eine starke Rhodanreaktion gibt. Es scheint demnach durch das Chlorsilber oder das neu gebildete Rhodansilber eine Spur Eisenrhodanid mit niedergerissen zu werden. Auch Bromsilber zersetzt gelöste Rhodanmetalle, aber etwas schwieriger als Chlorsilber. Will man also Silber in einer Lösung, in welcher gleichzeitig Chlorsilber suspendirt ist, nach der Volhard'schen Methode bestimmen, so muss man die Flüssigkeit auf ein bekanntes Volumen verdünnen, durch ein trockenes Filter giessen und vom Filtrate ein gemessenes Volum zur Analyse verwenden[2]). —

Karl Karmarsch[3]) bespricht die Methode, den Feingehalt

1) E. Drechsel, Journ. für prakt. Chemie (1877) XV p. 191; Dingl. Journ. CCXXIV p. 462; Chem. Centralbl. 1877 p. 248; Chemic. News 1877 XXXV Nr. 911 p. 198.

2) Vergl. Jahresbericht 1874 p. 102.

3) Karl Karmarsch, Dingl. Journ. CCXXIV p. 565.

des mit Kupfer legirten Silbers durch das specifische Gewicht zu bestimmen. Wie bekannt, hat der Verf. vor mehr als sechs Lustren[1]) eine Arbeit veröffentlicht, deren Zweck war, nachzuweisen, in wiefern das specifische Gewicht der Silberlegirungen dazu dienen könne, den Feingehalt derselben durch Rechnung abzuleiten. Es sind zu diesem Ende nahezu 200 Bestimmungen des specifischen Gewichtes sehr verschiedener Legirungen von dem Verf. gemacht worden, die zu nachstehender einfacher Formel führten: $n = \frac{L - 8,814}{0,00579}$, worin L das durch Wägung ermittelte specifische Gewicht und n den Feingehalt in Gränen (288 auf die Mark als Einheit) bedeutet. Die hiernach berechneten Feingehalte zeigten eine zufriedenstellende Annäherung zu den wirklichen oder als wirklich vorausgesetzten, sofern es sich um silberne Münzen handelte, während erhebliche Ungenauigkeiten bei anderen Silberarbeiten hervortraten, indem die Berechnung oft um 6 bis 10 Grän zu wenig ergab. Auf nur gegossenes oder nach dem Gusse wenig bearbeitetes Silber angewendet, erwies sich die Rechnung als völlig unbrauchbar, weil sie hier stets viel zu kleine Resultate lieferte. Ungeachtet dieser Einschränkung ihrer Brauchbarkeit scheint doch die „hydrostatische Silberprobe“ mehr Aufmerksamkeit zu verdienen, als sie in den Kreisen der Fachmänner gefunden hat. Es ist dem Verf. sogar kurz nach dem Erscheinen seiner Abhandlung von dem befreundeten (nun verstorbenen) Vorstande einer deutschen Münzanstalt brieflich — ohne Angabe irgend welcher näherer Umstände — mitgetheilt worden, bei ihm habe man seine Resultate nicht bestätigt gefunden. Verf. hält sich überzeugt, dass jedesmal, wenn man mit Münzen von richtig bekanntem Feingehalte operirte und die Rechnung nach der Formel fehlsam fand, die Ursache in ungenauer Bestimmung des specifischen Gewichtes gelegen haben muss. Manche Experimentatoren vergegenwärtigen sich, abgesehen von sonstigen Ungenauigkeiten des Verfahrens, nicht die Grösse des Einflusses, den geringe Wägungsfehler (vorzüglich beim Wägen der Münzen oder eines sonstigen Gegenstandes im Wasser) auf das als Rechnungsergebniss zum Vorschein kommende specifische Gewicht und demgemäss auf den berechneten Feingehalt haben. Es dürfte nicht unangemessen sein, hierüber durch Beispiele Klarheit zu schaffen.

Gesetzt, man hätte eine Münze von 5 Grm. Gewicht und dem specifischen Gewicht 10,000, welche also im Wasser 0,500 Grm. verlieren müsste; durch ungenaues Wägen sei aber der Gewichtverlust irrig = 0,501 oder 0,499 Grm. gefunden: so ergäbe sich das specifische Gewicht = 9,980 beziehungsweise 10,020. Der Fehler von 2 Ein-

---

1) Vergl. Mittheil. des Gewerbevereins für Hannover 1847 55. Lieferung; Polyt. Mittheil. von Karmarsch und Volz, 1846 3. und 4. Heft; Journ. f. prakt. Chemie XLIII p. 198 (bearbeitet von Ferd. Bothe) und Dingl. Journ. CVIII p. 278.

heiten der zweiten Decimalstelle bringt im Feingehalte eine Abweichung von — oder +3,5 Grän (12 Tausendtheilen). Hätte die Münze dagegen 25 Grm. gewogen, so erreichte — abermals einen Wägungsfehler von 1 Milligrm. vorausgesetzt — die Unrichtigkeit nur ein Fünftel der vorstehenden (specifisches Gewicht 9,996 oder 10,004, im danach berechneten Feingehalte — oder +0,7 Grän, d. i. wenig über 2 Tausendtheile). Man sieht hieraus, welche Schärfe der Wägungen überhaupt erstrebt werden muss, welchen Vortheil für die Sicherheit grössere Münzstücke gewähren, und dass es also räthlich ist, von kleinen Münzen mehrere gleiche Exemplare zusammen zu wägen. Dass kein Schmutz oder Fett auf den Münzen sitzen darf, versteht sich von selbst, weshalb eine vorgängige Reinigung durch Einlegen in Ammoniakflüssigkeit und Abbürsten in reichlichem Wasser zu empfehlen ist.

Nachdem Verf. unlängst, durch äussere Anregung bewogen, sich entschlossen hatte, seine früheren Untersuchungen einer neuen Betrachtung zu unterwerfen, fasste Verf. als jetzt vorliegende Aufgabe ins Auge: 1) das Ergebniss derselben fester zu begründen; 2) womöglich als Berechnungs-Grundlage eine Formel ausfindig zu machen, welche die berechneten Feingehalte noch genauer ergäbe, als beim Gebrauch der alten Formel der Fall ist. Was den ersten Punkt betrifft, so war es ein Mangel der ursprünglichen Arbeit, dass die Formel abgeleitet wurde zwar aus Wägungen sehr zahlreicher und verschiedenartiger Münzen, aber durchgehends unter der Annahme, dass deren gesetzlicher Feingehalt auch genau der wirkliche sei. Wiewohl Verf. sich sagen musste, dass diese Voraussetzung keineswegs überall zutreffend sein könne, so hatte er fürs Erste kein Mittel, diesem Uebelstande aus dem Wege zu gehen. Nur am Schlusse der Arbeit war es möglich, eine Anzahl Münzen in der Weise zu opfern, dass dieselben, nachdem ihr specifisches Gewicht bestimmt worden war, in der königlichen Münze zu Hannover durch die Kapellenprobe auf ihren Feingehalt untersucht wurden. Als nun auch an diesen die Berechnung sich ziemlich zutreffend erwies, beruhigte Verf. sich bei der einmal aufgestellten Formel. In der gegenwärtigen Wiederaufnahme der Sache ging Verf. hingegen darauf aus, für die Ableitung der Formel lediglich diejenigen Silberstücke zu Grunde zu legen, deren Feingehalt durch die sorgfältige Kapellenprobe so genau bekannt war, als diese Art Probe ihn zu ergeben vermag. Der zweite Punkt ist dadurch erledigt worden, dass Verf. nach und nach fünf etwas verschiedene Formeln ausmittelte und schliesslich bei jener stehen blieb, nach welcher die Rechnungsergebnisse am besten mit der Kapellenprobe übereinstimmten. Diese neue Formel ist: $n = \frac{L - 8{,}833}{0{,}00572}$, wenn der Feingehalt in Gränen gefunden werden soll; oder $n = \frac{L - 8{,}833}{0{,}0016474}$, wenn man ihn nach Tausendtheilen ausgedrückt wünscht.

Verf. stellt in folgender Tabelle neben die Resultate der Kapellenprobe jene der Berechnung und die Differenzen zwischen beiden, welche Kürze halber als Fehler der Berechnung bezeichnet sind, aber in einigen wenigen Fällen sicherlich durch ein Versehen bei den Wägungen erklärt werden müssen. In der letzten Spalte steht das aus dem Feingehalte nach der Formel berechnete specifische Gewicht, um anschaulich zu machen, welche Grösse die etwaigen Wägungsfehler erreichen, sofern man die Kapellenprobe als völlig fehlerfrei und die Formel als genau zutreffend annehmen will.

Nr.	Feingehalt nach der Kapellenprobe.		Specifisches Gewicht.	Berechneter Feingehalt.		Fehler der Berechnung.		Specifisches Gewicht berechnet.
	Direktes Ergebniss. Grän.	Umgerechnet auf Tausendtheile.		Grän.	Tausendtheile.	Grän.	Tausendtheile.	
1	265,00	920,1	10,358	266,60	925,7	+1,60	+5,6	10,349
2	259,50	901,0	10,314	258,91	899,0	—0,59	—2,0	10,317
3	259,00	899,3	10,317	259,44	900,8	+0,44	+1,5	10,314
*4	258,50	897,6	10,296	255,77	888,1	—2,73	—9,5	10,312
5	258,25	896,5	10,307	257,69	894,7	—0,56	—1,8	10,310
*6	258,25	896,5	10,291	254,89	885,0	—3,36	—11,5	10,310
7	257,50	894,1	10,298	256,11	889,3	—1,39	—4,8	10,306
8	257,25	893,2	10,304	257,16	892,9	—0,09	—0,3	10,304
*9	251,00	871,5	10,253	248,25	862,0	—2,75	—9,5	10,269
10	238,50	828,1	10,198	238,68	828,6	+0,18	+0,5	10,197
11	235,25	816,8	10,172	234,09	812,8	—1,16	—4,0	10,178
12	234,25	813,4	10,178	235,14	816,4	+0,89	+3,0	10,173
13	216,00	750,0	10,065	215,38	747,8	—0,62	—2,2	10,068
*14	216,00	750,0	10,050	212,76	738,7	—3,24	—11,3	10,068
*15	215,00	746,5	10,050	212,76	738,7	—2,24	—7,8	10,063
16	198,75	689,9	9,974	199,47	692,6	+0,72	+2,7	9,970
17	198,00	687,5	9,976	199,82	693,8	+1,82	+6,3	9,965
18	191,25	664,1	9,918	189,68	658,6	—1,57	—5,5	9,927
19	191,00	663,2	9,927	191,26	664,1	+0,26	+0,9	9,925
20	180,25	625,9	9,870	181,29	629,5	+1,04	+3,6	9,864
21	168,25	584,2	9,794	168,00	583,3	—0,25	—0,9	9,795
22	165,25	573,8	9.772	164,16	570,0	—1,09	—3,8	9,776
23	162,50	564,2	9,759	161,88	562,1	—0,62	—2,1	9,762
24	162,00	562,5	9,761	162,24	563,3	+0,24	+0,8	9,759
25	150,00	520,8	9,685	148,95	517,2	—1,05	—3,6	9,691
26	147,50	512,1	9,679	147,90	513,5	+0,40	+4,1	9,677
*27	144,00	500,0	9,630	139,33	483,8	—4,67	—16,2	9,657
28	143,00	496,5	9,650	142,83	495,9	—0,17	—0,6	9,651
29	233,25	809,9	10,164	232,89	807,9	—0,56	—2,0	10,167
30	198,00	687,5	9,971	198,95	690,8	+0,95	+3,3	9,965
31	161,75	561,6	9,760	162,06	562,7	+0,31	+1,1	9,758
32	233,25	809,9	10,170	233,74	811,6	+0,49	+1,7	10,167
33	198,00	687,5	9,969	198,60	689,6	+0,60	+2,1	9,965
34	161,75	561,6	9,761	162,24	563,3	+0,49	+1,7	9,758

Nr. 1 bis 28 sind Münzen von äusserst verschiedener Grösse und aus verschiedenen deutschen Staaten, Oesterreich, Frankreich, England, Russland stammend, zwischen den Jahren 1772 und 1846 geprägt. Die letzten sechs Nummern sind fertig gewalzte Münzzaine, und zwar Nr. 29, 30, 31 von 1,8 Millim., Nr. 32, 33, 34 von 0,9 Millim. Dicke.

Man kann gewiss befriedigt sein durch die so nahe Uebereinstimmung der berechneten Feingehalte mit den auf der Kapelle gefundenen, zumal wenn man die sechs mit dem Zeichen * kenntlich gemachten Nummern beseitigt. Dass zu deren Ausserachtlassung die Berechtigung vorliegt, mag folgendes darthun. Es ist unzweifelhaft, dass mit abnehmendem Feingehalt das specifische Gewicht sinkt. Wo also von zwei Angaben die eine mit geringerem Feingehalte das nämliche oder gar ein grösseres specifisches Gewicht als die andere mit grösserem Feingehalte aussagt, da muss nothwendig mindestens diese oder jene falsch, namentlich das betreffende specifische Gewicht unrichtig bestimmt sein. Darum ist Nr. 4 als im Widerspruch mit Nr. 5, Nr. 6 wegen Nr. 7, Nr. 27 wegen Nr. 28 zu verwerfen. Nr. 14 ist mit Nr. 13 unverträglich und macht mit sich auch Nr. 15 verdächtig. Mit gleichem Rechte wie diese letztere darf man auch Nr. 9 ausschliessen, welche mit einem noch grösseren Fehler behaftet ist. Von den alsdann verbleibenden 28 Nummern weisen 15 einen Fehler in + und 13 einen Fehler in — aus; die Summe der + Fehler ist 10,38 Grän, die Summe der — Fehler 9,72 Grän; alle 28 Fehler sind kleiner als 2 Grän (nicht voll 7 Tausendtheile) und 20 Fehler bleiben sogar unter 1 Grän (3,47 Tausendtheile); der grösste Fehler ist + 1,82 Grän, der durchschnittliche Fehler in + 0,692 und in — 0,748 Grän. Wenn man berücksichtigt, dass gute Kapellenproben in der Regel den Gehalt um einige wenige Tausendtheile niedriger angeben, als er durch die schärfere nasse Probe ermittelt wird, so kann mit Wahrscheinlichkeit angenommen werden, dass die in der Tabelle auftretenden + Fehler um ein Geringes zu gross, die — Fehler ein wenig zu klein sind. Eine Annäherung wie die hier erreichbare erscheint doppelt befriedigend, wenn man sich erinnert, welche Toleranz im Gehalt des Silbergeldes die Münzgesetze wegen der schwierigen Herstellung ganz genauer Legirungen zulassen.

Die Formel bewährt sich genügend auch bei Silberlegirungen von niedrigerem Feingehalte als die in obiger Tabelle vorkommenden; es fehlt dem Verf. indess die Gelegenheit, die Berechnung an ganz sicher bestimmten Legirungsverhältnissen zu prüfen, und er gibt deshalb einige Beispiele, wo ihr nur der gesetzlich vorgeschriebene Feingehalt gegenübergestellt werden kann:

Benennung der Münzen.	Gesetzlicher Feingehalt. Grän.	Specifisches Gewicht.	Berechneter Gehalt. Grän.	Abweichung. Grän.
Oesterreichische 5 Kreuzer .	126	9,532	122,2	—3,8
Preussische $2^1/_2$ Silbergroschen	108	9,439	105,9	—2,1
Süddeutsche 6 Kreuzer . .	96	9,385	96,5	+0,5
Ebensolche	96	9,383	96,1	+0,1
Hannoversche Gutegroschen .	90	9,333	87,6	—2,4
Ebensolche	90	9,317	84,6	—5,4
Preussische Silbergroschen .	64	9,208	64,6	+0,6
Ebensolche	64	9,196	63,4	—0,6

Die grösseren Abweichungen mit dem Vorzeichen — sind sicherlich nicht ihrem ganzen Betrage nach als Fehler der Berechnung anzusehen; denn einerseits darf man bei so geringhaltiger Scheidemünze nicht wohl die allerschärfste Anschliessung an die gesetzliche Vorschrift erwarten; andererseits muss dieselbe so stark gesotten oder gebeizt werden und ist bei der Kleinheit der Stücke die Grösse der durch das Sieden verfeinerten Oberfläche gegen die Körpermasse so beträchtlich, dass nach Abnutzung der Oberfläche der Feingehalt merklich vermindert erscheint. Von dem Einflusse dieses letzteren Umstandes erhält man einen Begriff durch die Thatsache, dass das Silber der Sechstelthaler-Stücke nur zu 148 Grän fein legirt und die Wirkung des Siedens als genügend angeschlagen wurde, um den schliesslichen Gesammtfeingehalt auf die gesetzliche Höhe von 150 Grän zu bringen.

Auf die hochfeinen, dem feinen Silber sehr nahe stehenden Legirungen angewendet, gibt die Formel regelmässig ein merklich zu hohes Resultat, welches bei 286 oder 286,5 Grän wirklichen Gehaltes sogar widersinnig über 288 Grän hinaus steigt. Der Grund hiervon ist ohne Zweifel in dem Umstande zu suchen, dass die Ausdehnung bei der Vereinigung von Silber und Kupfer erst mit einem grösseren Betrage des Kupfers erheblichen Einfluss gewinnt.

Verf. hat bereits in seiner älteren Abhandlung darauf aufmerksam gemacht, dass man seine Formel auch mit bestem Erfolg benutzen könne, um den Gesammtfeingehalt eines im Ganzen gewogenen Gemenges verschiedener Silbermünzen zu ermitteln, mittelst dessen und des Gesammtgewichtes der Silberwerth berechnet werden kann. Münzensammlern, Händlern und Silberarbeitern ist hierdurch ein zuverlässiges Mittel an die Hand gegeben, beim Ein- und Verkauf von Münzen in Partien ihr Interesse zu wahren.

Die Silberproduktion Russlands im Jahre 1875 betrug

720 Pud 14 Pfd.

In den letzten 5 Jahren hatte sie die nachstehenden Zahlen ergeben:

1869 = 768 Pud 23 Pfd.
1870 = 867 „ 30 „
1871 = 828 „ 30 „
1872 = 752 „ 5 „
1873 = 606 „ 21 „

Im Durchschnitt = 764 Pud 30 Pfd.

Gegenüber der Durchschnittssumme der letzten 5 Jahre hat sich hiernach die Silberproduktion des Jahres 1874 um 44 Pud vermindert, während dieselbe die Produktion des Vorjahres um 113 Pud übertroffen hat. Die Verminderung der Produktion seit dem Jahre 1871 ist hervorgerufen durch den Rückgang der Förderung silberhaltiger Bleiglanze im Altai, da die dortigen Bergwerke zur Erhöhung der Förderung noch nicht hinreichend vorgerichtet sind.

Gold.

Ruch[1]) (in Paris) nahm auf die Gewinnung von Gold aus goldartigen Abfällen etc. in Frankreich folgendes Patent. Man behandelt die betreffende Substanz mit einem Gemisch von 80 Theilen Salzsäure, 31,6 Theilen Natriumnitrat und 112,5 Theilen Wasser. Die sich entwickelnden Dämpfe von Nitrosylchlorür[2]) werden in besonderen Condensatoren verdichtet und die enthaltene Flüssigkeit als Lösungsmittel für Gold, Platin, Zinn, Antimon etc. verwendet. Die erhaltene goldhaltige Flüssigkeit wird decantirt und mit Natriumcarbonat übersättigt; das Gold bleibt in der alkalischen Flüssigkeit gelöst und wird daraus als Schwefelgold oder metallisch mittelst Ferrosulfat gefällt. Bei goldhaltigen Pyriten kann man Alkalipersulfurete als Lösungsmittel des Goldes verwenden; die Lösung wird durch Säure zersetzt, wobei neben Schwefel Schwefelgold sich ausscheidet. — In einem Zusatz hebt der Patentinhaber hervor, dass sein Verfahren auch zum Affiniren sich eigne. In gleicher Weise wie nach dem Miller'schen Affinationsverfahren[3]) leitet man Chlornitrosyl in die unter einer Boraxschicht im geschmolzenen Zustande erhaltenen Metalle. Die flüchtigen Chloride werden aufgefangen, Gold bleibe unverflüchtigt zurück und das Chlorsilber finde sich in der Boraxdecke, aus welcher es regulinisch abgeschieden wird.

Die Ausscheidung von Gold und Silber aus Kupfermutterwässern erfolgt nach G. J. Snelus[4]) in folgender (in England patentirten) Weise. In die Mutterlösungen, die sich beim Gewinnen des Kupfers auf nassem Wege ergeben, wird nach Zusatz von Kochsalz, wenn solches nicht schon zugegen war, Schwefelsäure (schweflige Säure? d. Redakt.) eingeleitet; es fällt Kupfer in Gestalt von Chlorür aus. Die klare überstehende Lösung wird abgezogen und das in demselben noch enthaltene Kupfer mittelst Eisen niedergeschlagen. Das gefällte Chlorür, an dem das Silber und Gold haften, wird in Kochsalzlösung oder sonst einem das Chlorür und das Silberchlorid lösenden Mittel gelöst und so vom Golde getrennt. Die beiden zurückbleibenden Metalle werden

1) Ruch, Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVII Nr. 5 p. 238.

2) Soll wol heissen eine Lösung von Chlornitrosyl in Salzsäure, da die beiden bekannten Chlornitrosyle bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig sind. Das Monochlorür NOCl siedet bei —5°, das Dichlorür bei — 7 oder 8°. (D. Red.)

3) Jahresbericht 1869 p. 128; 1870 p. 101; 1873 p. 158; 1875 p. 183.

4) G. J. Snelus, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1876 p. 1697; Chem. Centralbl. 1877 p. 256.

wieder mit Schwefelsäure niedergeschlagen, der Niederschlag wird mit Kreide erhitzt und aus dem Produkte das Silber durch Kochsalzlösung vom Kupferoxydul getrennt.

Stewart[1]), erörtert einen Fall der Goldgewinnung auf nassem Wege. Kiese mit $2^1/_2$ Unzen Gold und 3 Proc. Kupfer per Tonne wurden theils mit 3 Proc. Kochsalz, theils ohne solches geröstet und dem Hunt- und Douglas-Process unterworfen. Man glaubte, das Gold würde in ersterem Falle metallisch zurückbleiben, um dann durch Quecksilber ausgezogen zu werden. Statt dessen gingen an 60 bis 90 Proc. Gold in die kupferhaltige Lösung als Chlorid, welche sich durch metallisches Kupfer niederschlagen liessen. Das ohne Kochsalz geröstete Erz gab 40 Proc. Kupfer als Sulfat, 59 Proc. als Oxyd und 1 Proc. als Schwefelmetalle, mit Kochsalz respective 60, 39 und 1 Proc. Hieraus gehe hervor, dass Gold in Eisen- und Kupfersalzen löslich sei, und dass gold- und silberhaltige Kupfererze für den Hunt-Douglas-Process sehr geignet erscheinen. R. Werdermann[2]) bespricht die Extraktion von Gold und anderen Metallen aus ihren Erzen, durch welche namentlich solche Gold- und Silbererze, die Arsen- und Antimonverbindungen enthalten und allen bisher bekannten Gewinnungsmethoden widerstehen, mit Vortheil zu Gute gebracht werden können. Er verwandelt entweder die Schwefelverbindungen durch Ozon in Sulfate oder durch Sauerstoff oder Ozon in Oxyde nach Ausscheidung des Schwefels und Arsens (oder eines Theiles davon) durch Wasserstoff. Ueber die weitere Verarbeitung der Sulfate resp. Oxyde verweisen wir auf das Original.

Die Goldproduktion Russlands betrug 1875

2027 Pud 4 Pfd.

In den letzten 5 Jahren stellte sich die Goldproduktion wie folgt:

Im Jahre	1869	betrug dieselbe	2006	Pud	25	Pfd.
„ „	1870	„ „	2156	„	23	„
„ „	1871	„ „	2399	„	37	„
„ „	1872	„ „	2330	„	30	„
„ „	1873	„ „	2024	„	29	„

Im Durchschnitt der letzten 5 Jahre = 2183 Pud 28 Pfd.

Die Gewinnung des Goldes aus Quarzgesteinen hat zugenommen.

Die Goldproduktion in Australien und die Zahl der an derselben betheiligten Arbeiter betrug

im Jahr	Arbeiterzahl	Ausbeute in Unzen à 28,3 Grm.
1866	73,479	1,536,581
1867	65,857	1,493,831
1868	63,181	1,474,187
1869	68;037	1,367,903
1870	60,367	1,281,841

1) F. Stewart, Berg- und hüttenm. Zeit. 1877 Nr. 33 p. 260.

2) R. Werdermann, Oesterreich. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen 1876 Nr. 25 p. 49; Chem. Centralbl. 1877 p. 184.

im Jahr	Arbeiterzahl	Ausbeute in Unzen à 28,3 Grm.
1871	58,101	1,308,379
1872	54,651	1,317,102
1873	52,544	1,240,407
1874	46,800	1,102,614
1875	42,000	1,059,323

Platin.

Lud. Opificius[1]) beschreibt die Gewinnung der Platinmetalle in der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt zu Frankfurt a. M.[2]). Das bei der Feingolddarstellung in der genannten Scheideanstalt entstehende Eisenchlorid enthält, neben fein zertheiltem Gold, Platin, Palladium, Chlorsilber, auch Iridium, Rhodium und Ruthenium gelöst. Ausser beträchlichen Mengen von Kupfer sind ferner in der Lösung enthalten: Antimon, Blei, Wismuth, Arsen, Zinn, Selen, vielleicht auch etwas Tellur. Letzteres wurde bis jetzt noch nicht nachgewiesen, sein Vorkommen ist aber sehr wahrscheinlich. Bei der Reduktion dieser Eisenchloridlösung durch reines metallisches Eisen (sogenanntes Knopfeisen) werden nun alle diese Elemente ausgeschieden und in einem Schlamme angesammelt, welcher neben denselben noch beträchtlich Kohlenstoff und Silicium, aus dem Eisen herrührend, enthält. Zusammengetragen werden diese verschiedenen Körper durch das Verarbeiten des verschiedenartigsten Scheidegutes, vom höchsten bis zum niedrigsten Gold- und Silberfeingehalt, bestehend aus alten Gold- und Silbermünzen, Blicksilber, Abfällen der Gold- und Silberindustrie, Barren von Gekrätzhütten, hochhaltigen Goldbarren von anderen Scheideanstalten etc. Ein Theil derselben mag endlich auch aus der bei der Verarbeitung verwendeten Schwefel- und Salzsäure herstammen. Der erwähnte Schlamm wird nun etwa alle Vierteljahr einmal aus den Reduktionsgefässen herausgenommen und ist dann stets zu einer grösseren Menge angewachsen, was bei der grossen Masse von Feingold, welches die Scheideanstalt darstellt, monatlich etwa 200 Kilogrm., leicht erklärlich ist. Nach dem Herausnehmen und Entfernen der grösseren Eisentheile durch ein Metallsieb wird der Gesammtrückstand eine Zeit lang mit der Eisenchloridlösung digerirt zur Entfernung der kleineren, noch vorhandenen Eisentheile. Auch ein grosser Theil des vorhandenen Kupfers wird zugleich ausgezogen. Hat das Eisenchlorid bei dem Auflösen des Kupfers zugleich auch etwas Palladium aufgelöst, was vermieden werden kann, wenn man die Digestion nicht zu weit treibt, so wird dasselbe bei der Reduktion durch metallisches Eisen wieder ausgefällt und kommt dann von Neuem in die Scheidung. Hat man nun auf die beschriebene Weise

1) L. Opificius, Dingl. Journ. CCXXIV p. 414; Berg- und hüttenm. Zeit. 1877 Nr. 25 p. 215; Chem. Centralbl. 1877 p. 492.
2) Vergl. Rössler, Jahresbericht 1876 p. 163.

sämmtliches Eisen und einen grossen Theil des Kupfers entfernt, so wird der Schlamm noch mehrere Male mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen, dann getrocknet und mit kohlensaurem Natron und Kohle zusammengeschmolzen. Die Schlacke enthält nun neben kieselsaurem Natron wesentlich Selennatrium, wahrscheinlich aber auch Tellurnatrium. In Wasser gelöst ergibt sie eine rothbraune Lösung, welche beim Stehen an der Luft Krusten von metallischem Selen absetzt[1]). Gegenwärtig werden aber diese Schlacken noch in der genannten Scheideanstalt aufbewahrt und bieten für die Zukunft ein interessantes Material für wissenschaftliche Arbeiten, sowie Gelegenheit zur Gewinnung grösserer Quantitäten von Selen. Die Metallkönige werden aufs Neue geschmolzen und granulirt, die Granalien sodann mit Königswasser, das deutlich überschüssig Salzsäure enthält, in Glaskolben behandelt. Hierbei wird nun so verfahren, dass man nicht so viel Säuregemisch aufgibt, als nöthig wäre, den Körnerinhalt eines Glaskolbens auf einmal aufzulösen, und zwar aus dem Grunde, weil sonst zu den Auflösungen der Edelmetalle auch die ganze Kupferchloridlösung käme. Das Kupfer aber erschwert, wenn in grösseren Mengen vorhanden, die glatte Ausfällung von Platin und Palladium nach bekannten Methoden sehr beträchtlich. Es wird deshalb mit dem aufgegebenen Säuregemisch so lange gekocht, bis die anfänglich mit aufgelösten anderen Metalle sich an dem in den Körnern noch vorhandenen metallischen Kupfer ausgeschieden haben, eventuell durch dasselbe ausgefällt wurden. In Lösung befindet sich nun etwas Kupferchlorid und sehr viel Kupferchlorür; um letzteres gelöst zu erhalten, wird eben die überschüssige Salzsäure zugegeben. Von dem Vorhandensein des Kupferchlorürs kann man sich leicht überzeugen, wenn man die Lösung in Wasser giesst, wobei das Kupferchlorür, als in Wasser unlöslich, ausfällt. Auf diese Weise kann man, wenn man nöthigenfalls das Auskochen mit dem Säuregemisch mehrere Male wiederholt, alles Kupfer entfernen. Sollte sich bei dem letzten Aufgusse anderes Metall, und dann zuerst Palladium, auflösen und in Lösung erhalten, weil nicht mehr Kupfer zu seiner Ausfällung vorhanden war, so braucht man nur etwas reines Cementkupfer, besser aber noch einige Kupferdrähte in die kochende Lösung zu geben, um wieder auszufällen. Die Kupferdrähte haben den Vorzug, dass man sie, wenn alles andere Metall wieder ausgefällt ist, sehr leicht und bequem entfernen kann. Die Annahme, dass sich auf dieselbe Weise die Trennung der Metalle noch weiter durchführen liesse, liegt nahe. Wenn man den vom Kupfer befreiten Metallschlamm mit Königswasser kocht, so löst sich zuerst Palladium, dann Platin und zuletzt erst das Gold. Etwa gelöstes Gold fällt sich am Palladium und Platin wieder aus. Gegenwärtig wird indess mit der gemischten Auflösung fortgefahren und alle Metalle werden gemeinschaftlich in Lösung gebracht. Die Lösung wird mit sehr viel Wasser verdünnt, zur Ausscheidung des grössten Theiles

1) Jahresbericht 1876 p. 296.

des Antimons als Antimonoxychlorid, sogenanntes Algarothpulver. Die Anwendung dieses letzteren Verfahrens trägt wesentlich dazu bei, einen möglichst reinen Platinschwamm zu erzielen. Hat sich nun die verdünnte Lösung genügend abgesetzt, so wird wieder eingedampft bis zur früheren Consistenz. Hierauf wird zur Entfernung des Goldes geschritten. Dasselbe geschah früher durch Ausfällen mittels Eisenchlorür. Die Ausfällung des Goldes ist selbstverständlich auf diese Weise eine vollständige; aber die Platinlösung wird dadurch auf einmal wieder durch eine grössere Menge Eisenchlorid und überschüssiges Eisenchlorür verdünnt und das Ausfällen des Platins und Palladiums dadurch erschwert. Seit neuerer Zeit wurde nun auch diesem Uebelstande abgeholfen und die ganze Arbeit dieses Theiles der Scheidung dadurch einfacher und angenehmer gemacht. Diese zum ersten Mal in Anwendung gebrachte wesentliche Verbesserung besteht darin, dass das Gold durch eine höchst einfach construirte, aber constante galvanische Batterie metallisch ausgefällt wird. Die zurückbleibende Lösung ist zur sofortigen Ausfällung des Platins mittels Salmiaklösung geeignet und liefert einen sehr schön gelben und reinen Platinsalmiak. (Ein so erhaltener Platinschwamm enthielt nach der Analyse in 1 Kilogrm. nur 5 Grm. fremde Metalle.) Die Mutterlauge des Platinsalmiaks nebst dem Salmiakwaschwasser desselben wird hierauf, weil überschüssiges Salmiak enthaltend, zur Ausfällung von weiteren Partien Platinlösung verwendet und damit zu gleicher Zeit das Palladium in einer ziemlich kleinen Menge Flüssigkeit angesammelt. Aus dieser kann es nun entweder dadurch gewonnen werden, dass man dieselbe etwas eindampft, das darin noch gelöste Platinchlorid-Chlorammonium auskrystallisiren lässt und das Palladium hierauf mit Ammoniak und Salzsäure als gelben Palladiumsalmiak ausfällt; oder man reducirt die ganze Lösung mit Eisen (theurer, aber reinlicher mit Zink), löst wieder auf, fällt mit Salmiak zuerst das noch vorhandene Platin und aus dieser Mutterlauge dann das Palladium. Verf. gibt der erstgenannten Methode den Vorzug, weil sie zugleich gestattet, den etwa vorhandenen Iridiumsalmiak mit auskrystallisiren zu lassen und das Iridium dann leichter zu gewinnen. Bis jetzt wurde zwar wegen der geringen Mengen desselben aus den gewöhnlichen Platinscheidungen solches noch nicht gewonnen, aber das dasselbe enthaltende Material angesammelt, um demnächst zur weiteren Verarbeitung zu gelangen. Zum Schluss bemerkt der Verf. noch, dass weitere Arbeiten mit bezeichnetem Platinscheidegut, über die er später zu berichten gedenkt, gezeigt haben, wie vortheilhaft es ist, das Gold nicht mehr durch Eisenchlorür auszufällen. Er hat nachgewiesen, dass Platinchlorid durch Zugabe von Eisenchlorür zu Platinchlorür reducirt wird; letzteres wird aber bekanntlich durch Zugabe von Chlorammonium nicht gefällt. Gibt man also zur Ausfällung des Goldes Eisenchlorür in eine Platinlösung, so wird immer ein Theil des Platins als Platinchlorür in der entgoldeten Lösung bei der Ausfällung des Platins durch Salmiak in Lösung bleiben und die Reingewinnung des Palladiums wenigstens erschweren; das wird um so mehr der Fall

sein, als man ja immer zur vollständigen Ausfällung des Goldes einen Ueberschuss des Fällungsmittels in Anwendung bringt.

S. Kern[1]) fand in einem Platinerz, welches aus

Platin . . .	80,03
Iridium . . .	9,15
Rhodium . . .	0,61
Osmium . . .	1,35
Palladium . .	1,20
Eisen . . .	6,45
Ruthenium . .	0,28
Kupfer . . .	1,02
	100,09

bestand, ein neues Metall, das er Davyum (vergl. Seite 10) nannte.

Kern[2]) analysirte ausserdem Proben von uralischen Platinerzen, von denen Nr. 1—3 aus dem Goroblagodatsky-Distrikte, Nr. 4—6 aus dem Nishni-Tagil-Distrikte stammen.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Platin . .	87,50	84,50	80,05	80,87	71,20	89,05
Rhodium .	1,20	2,90	1,05	4,44	1,50	4,60
Iridium .	0,05	0,90	2,50	0,06	2,40	Spuren
Osmium .	0,01	0,06	Spuren	Spuren	0,05	"
Palladium .	1,05	0,05	2,03	1,30	1,95	2,35
Eisen . .	8,60	7,55	11,04	10,82	13,40	3,40
Kupfer . .	0,65	0,60	1,02	2,30	6,70	0,59
Osmiridium	1,50	2,80	2,51	0,11	2,65	Spuren
Gesammtmenge	100,56	99,90	100,20	99,90	99,85	99,99

H. Debray[3]) verbreitet sich über die Darstellung des Iridiums. Eine Platiniridiumlegirung mit 10 Proc. Iridium ist, wie bekannt, von der internationalen Metercommission zur Herstellung des Normalmeters angenommen worden. Die französische Sektion dieser Commission hat im *Conservatoire des arts et métiers* in Paris eine Masse von 250 Kilogrm. dieser Legirung geschmolzen. Als Tiegel diente ein grosser Kalkstein, in welchen man eine Höhlung eingegraben hatte, die mehr als 25 Liter fasste. Das Ganze war mit einer starken Armatur umgeben. Zum Schmelzen dienten eine Reihe Sauerstoff-Leuchtgas-Gebläse. Der kohlensaure Kalk verwandelte sich während des Schmelzens in Kalk und bekam eine Menge feiner Risse, ohne indess aus einander zu gehen. Auch lief kein Metall hindurch wegen der geringen Leitungsfähigkeit des Kalksteines, indem die geschmolzene Masse allerdings etwas in die Risse eindrang, aber in kurzer Entfernung bereits erstarrte. Der hierdurch erhaltene Ingot liess sich ebenso leicht wie Eisen und Stahl ausschmieden.

1) S. Kern, Chemic. News 1877 XXVII Nr. 919 p. 4.

2) Chemic. News 1877 XXXV Nr. 901 p. 88; Chem. Centralbl. 1877 p. 287.

3) H. Debray, Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVII Nr. 4 p. 146; Chem. Centralbl. 1877 p. 210.

Zum Ueberziehen von Metallen (namentlich von Gusseisen) mit Platin liess sich E. Dodé[1]) (in Vailly, Frankreich) folgendes Verfahren[2]) patentiren. Nach dem Abbürsten des Objektes mit einer mit Terpentinöl befeuchteten Bürste bringt man auf dasselbe ein Gemisch von Kupferoxyd und Bleiborat und erhitzt im Ofen. Der so vorbereitete Gegenstand wird dann in eine Mischung von Bleiborat, Bleiglätte, Aether, Lavendelöl und Amylsäure (*acide amylique* ? D. Redakt.) getaucht und schliesslich erhitzt. —

Die Platinproduktion Russlands im Jahre 1874 betrug

122 Pud 39 Pfd.,

während in den letzten 5 Jahren von diesem Metalle die nachstehenden Quantitäten gewonnen wurden:

1869 =	142	Pud	39 Pfd.
1870 =	118	„	38 „
1871 =	125	„	6 „
1872 =	92	„	39 „
1873 =	96	„	9 „
Durchschnitt der letzten 5 Jahre =	115	Pud	10 Pfd.

Es sind mithin 1874 6 Pud Platin über die Durchschnittssumme der letzten 5 Jahre und 24 Pud mehr als im Vorjahre gewonnen worden. Diese Mehrgewinnung hat ihren Grund in einer Erhöhung der Produktion der Werke des Werchoturskischen Kreises, hervorgerufen durch eine Preissteigerung des Platins im Auslande.

Münzwesen.

Eine der ersten Autoritäten „*in rebus technologicis*,“ insbesondere auf dem Gebiete des Münzwesens, K. Karmarsch[3]), veröffentlichte eine umfangreiche Arbeit: „Historische und kritische Betrachtungen über die neueren Veränderungen und den gegenwärtigen Zustand des europäischen Münzwesens“, in welchem er ein sehr reiches Material verarbeitet hat. Wir geben im Folgenden einen Auszug aus derselben, wobei wir vorwiegend diejenigen Bemerkungen berücksichtigen, welche das Münzsystem des deutschen Reiches betreffen.

Karmarsch weist zunächst nach, wie der Vorzug, welcher in neuerer Zeit so vielseitig der Goldwährung gegeben wird, durchaus berechtigt ist. Dass Deutschland in der Mark eine eigene Münzeinheit, ohne Rücksicht auf eine dereinstige „Weltmünze“, gewählt hat, scheint er zu bedauern, wenn er diess auch nicht geradezu ausspricht; die decimale Eintheilung der Münzeintheilung findet seine Billigung. Nicht so die Wahl der für die Münzen verwendeten Metalllegirungen.

Bekanntlich verwendet Deutschland jetzt, wie die Mehrzahl der europäischen Staaten, Legirungen, die 90 Proc. Gold, respektive Silber

1) E. Dodé, Deutsche Industriezeit. 1877 p. 158.
2) Vergl. Jahresbericht 1865 p. 429; 1868 p. 151.
3) K. Karmarsch, Dingl. Journ. CCXXIII p. 12, 129, 230; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 93, 103.

und 10 Proc. Kupfer enthalten. In Ansehung des Goldes — sagt nun Karmarsch — mag zugestanden werden, dass mit gedachtem Verhältnisse des Kupferzusatzes das Richtige nahezu getroffen sei, so dass es unangemessen sein würde, hierin eine Aenderung zu wünschen oder zu verlangen. Anders rücksichtlich des Silbers, für welches die Würdigung aller vorliegenden Erfahrungen eine etwas grössere Beimischung von Kupfer zu fordern berechtigt. Eine unbefangene Betrachtung grosser Mengen französischen Silbergeldes, wie man es im Umlauf findet, lehrt unzweideutig, dass das Gepräge desselben ungemein stark leidet, nicht nur durch Abreibung, sondern sehr bedeutend auch durch Verschiebung oder Verwischung, sodass nach 30 bis 40 Jahren auf den Franken die Schrift fast ganz verschwunden ist, die kleineren Stücke aber häufig als glattgeschliffene Plättchen mit geringen Spuren von Gepräge erscheinen. Aus entscheidenden Versuchen hat sich ergeben, dass Münzsilber von 31,2 Proc. Feingehalt (vielleicht etwas mehr oder weniger) das der geringsten Abnutzung unterliegende ist und namentlich das von 90 Proc. in dieser Beziehung sehr ansehnlich übertrifft. Man kann aber hiervon, des viel zu hohen Kupfergehaltes wegen, keinen Gebrauch machen und sollte sich, ohne der blossen Nachahmungslust zu grosses Recht einzuräumen, nach einem Legirungsverhältnisse umsehen, bei welchem die erreichbar geringste Abnutzung vereinigt mit einer genügenden Schönheit der Farbe und thunlichster Kupferersparung auftritt. Dieser Forderung entspricht das Silber der früheren Conventions-Speciesthaler und Gulden (83,$^1/_3$ Proc.), welchem das jetzige Münzsilber der Türkei (83,0 Proc.) sehr nahe steht, und beinahe eben so gut jenes der Kronthaler und der russischen Münzen (86,8 Proc.). Frankreich selbst hat kein Bedenken getragen, 1864 und beziehungsweise 1866 den Gehalt seines Silbergeldes (mit Ausnahme der Fünffrankstücke) von 90 auf 83,5 Proc. herabzusetzen, und die scandinavischen Staaten prägen seit 1873 ihre grösseren Silberstücke mit einem Feingehalte von nur 80 Proc.[1]). Die Unterschiede zwischen den eben genannten verschiedenen Legirungen treten am deutlichsten hervor, wenn die Menge Silber ausgesprochen wird, welche darin auf 1 Theil Kupfer enthalten ist:

Feingehalt der Legirung	Silber auf 1 Th. Kupfer
75,0 Proc.	3,00 Thle.
80,0 „	4,00 „
83,$^1/_3$ „	5,00 „
83,5 „	5,06 „
86,8 „	6,57 „
90,0 „	9,00 „

Am meisten dürfte sich die in der Mitte liegende Legirung 83$^1/_3$ Proc., d. h. genau fünf Sechstel, empfehlen — sie bildet in der That fast genau das Mittel zwischen 75 und 90 Proc.; denn die wirkliche Mittelzahl ist 82,5 Proc. — und im Besondern zu den jetzigen deutschen

1) In dem ersten Entwurfe des deutschen Münzgesetzes war die Legirung 87,5 Proc. für die Reichs-Silbermünzen vorgeschlagen.

Silbermünzen würde diese schon darum vorzuziehen sein, weil mit ihr sehr einfache Zahlen für die Gewichte der einzelnen Münzstücke sich ergeben, wie später gezeigt werden soll. Ihre Abnutzbarkeit darf auf Grundlage einschlagender Versuche um 3 bis 4 Proc. geringer als jene des 90 Proc. haltenden Silbers und um 4 bis 5 Proc. grösser als die des 75 Proc. haltenden angenommen werden; die Verschiebbarkeit der Theilchen, durch welche das Gepräge ohne Abreibung verwischt wird, ist viel geringer als bei Silber von 90 Proc., ja vielleicht gar nicht vorhanden.

Die deutschen Nickelmünzen bestehen aus der Legirung von 75 Proc. Kupfer und 25 Proc. Nickel, welche Belgien seit 1861, die Vereinigten Staaten seit 1865, Brasilien seit 1871 verwendet hatten und auch Venezuela 1876 eingeführt hat. Im Allgemeinen — sagt Karmarsch — zeigen diese Nickelmünzen eine gute weisse, von der des Silbers etwas verschiedene Farbe; immerhin können sie neu leicht mit Silbermünzen gleicher oder nahezu gleicher Grösse bei flüchtigem Ansehen, zumal unter schwacher Beleuchtung, verwechselt werden, und dies ist ein Umstand, welcher gegen die Nickelmünzen, überhaupt gegen die Anwendung eines zweiten weissen Metalles neben dem Silber zur Münzprägung spricht. Die Härte des Nickelkupfers in der jetzt üblichen Zusammensetzung verspricht grosse Dauerhaftigkeit des Gepräges, aber die Stücke nehmen bei längerem Umlauf eine unansehnliche schmutzige Farbe an. Dazu kommt der ziemlich hohe Preis des Materials. Die deutsche Münzprägung hat das Nickel durch die bedeutende Nachfrage bedeutend vertheuert. Die bis Anfang 1877 in den deutschen Münzstätten verfertigten 35,160,344 Mark Nickelmünzen haben in knapp 4 Jahren 380,748 Kilo Nickel erfordert, was im Verhältniss des natürlichen Vorkommens und der Fabrikation dieses Metalles schwer in die Wagschale fällt. Die Kostspieligkeit des Materials nöthigt zu solchen Formaten der Nickelmünzen, vermöge welcher sie sowohl den über ihnen stehenden kleinen Silkerstücken als den ihnen untergeordneten Broncemünzen zu nahe kommen. Nach all diesem könne man bezweifeln, dass die Einführung der Nickelmünzen durch einen glücklichen Gedanken veranlasst sei.[1]) —

1) Eine Vergleichung des Werthes, zu welchem das Nickelkupfer in verschiedenen Staaten bei der Vermünzung ausgebracht wird, gestattet folgende Zusammenstellung.

Land	Münzsorte	Deren Nennwerth in deutschen Pfennigen	deren Gewicht in Gramm	Hiernach erfolgen aus 1 Kilo Nickelkupfer Deutsche Mark
Belgien	20 Centim	16	7	22,86
„	10 „	8	4,5	17,78
„	5 „	4	3	13,33
Brasilien	200 Reis	46	15	30,66
„	100 „	23	10	23
Nordamerika	5 Cents	21	5	42
„	3 „	12,6	1,944	64,81
Deutschland	10 Pf.	10	4	25
„	5 „	5	2,5	20

Zufolge der Weichheit des Kupfers sind die aus diesem Metalle geprägten Münzen um so mehr einer starken Abnutzung und davon herrührenden Beschädigung des Gepräges unterworfen, als gerade das Kupfergeld in besonders hohem Maasse den angreifenden Einwirkungen des Kleinverkehrs ausgesetzt ist. Man hat hierin Veranlassung gefunden, dem Kupfer kleine Mengen anderer Metalle zuzumischen, welche dessen Härte, also Dauerhaftigkeit, ansehnlich erhöhen. Namentlich sind Zinn und Zink hierzu gewählt, also an die Stelle der Kupfermünzen Broncemünzen gesetzt worden. Dieser Schritt ist als eine wahre Verbesserung zu bezeichnen, wenngleich die in Rede stehenden Münzen ihre anfänglich schöne, zum Theil fast goldähnliche Farbe schnell verlieren und nach wenigen Jahren des Umlaufs fast schwarz werden.

Die Legirung von 95 Proc. Kupfer, 4 Proc. Zinn und 1 Proc. Zink, welche Deutschland verwendet, ist zuerst von der Schweiz im Jahre 1850 eingeführt worden, dann 1852 von Frankreich, 1855 von Schweden, 1857 von Venezuela, 1860 von Grossbritannien, 1866 von Spanien und Egypten, 1867 von Russland, Norwegen und Rumänien, 1869 von Griechenland, Serbien und Brasilien und 1873 von Dänemark. Sogar für Siam wurden Broncemünzen 1874 in England geprägt. In den Vereinigten Staaten ist 1864 ein Gemisch von 95 Proc. Kupfer mit 5 Proc. Zinn und Zink in Gebrauch gekommen, dabei aber das Verhältniss zwischen den beiden letzteren Bestandtheilen nicht gesetzlich vorgeschrieben. In Italien bediente man sich seit 1864 einer Zusammensetzung aus 96 Proc. Kupfer mit 4 Proc. Zinn ohne Zink; da jedoch ein bedeutender Theil seiner Broncemünzen zu Paris geprägt sein soll, so wäre zu vermuthen, dass wenigstens dieser mit der in Frankreich üblichen zinkhaltigen Bronce angefertigt sei.

Was weiter die Münzformate anlangt, so ist Karmarsch der Ansicht, dass der Durchmesser der Münzen zweckmässiger Weise etwa zwischen 17 und 38 Millim., das Gewicht zwischen 2 und 28 bis 30 Grm. liegen solle. Als Verstösse dagegen erscheint unter Anderm das 20-Pfennig-Stück mit 16 Millim. Durchmesser 1,11 Grm. Gewicht und scharf auf der Grenze steht das noch nicht geprägte, aber in Aussicht genommene Fünfmark-Stück in Gold (17 Millim. Durchmesser und 1,991 Gram. Gewicht)[1]. Das Verhältniss zwischen dem Durchmesser und der Dicke der Münzen ist ein Umstand von erheblicher Bedeutung. Je grösser bei gleichem Gewichte die Dicke, desto kleiner ist die Ober-

1) In dem ursprünglichen Entwurfe des Reichsmünzgesetzes fehlte das Fünfmarkstück, welches die beigefügten Motive ausdrücklich für „zu klein" erklärten. Es ist aber neuerlich zur Begründung der Nothwendigkeit des goldenen Fünfmarkstückes angeführt worden, dass es ohne dasselbe an einer Goldmünze für kleinere Zahlungen gebreche und daraus der Zwang entstehe, mehr Silber zu prägen, als für die gesicherte Aufrechthaltung der Goldwährung gut sei. Allein die sechzigjährige Erfahrung Englands, wo kein kleineres Goldstück als der dem deutschen 10-Mark-Stück entsprechende Halb-Souvereign besteht, scheint diese Ansicht nicht zu unterstützen.

fläche, desto weniger Angriffspunkte für die Abnutzung sind also geboten; aber ein zu dickes Geldstück wird plump und unbequem. Zu dünn, fällt die Münze blechartig aus, ist dem Verbiegen ausgesetzt und hat den Fehler, dass sie nicht genug Körper für ein kräftiges dauerhaftes Gepräge besitzt. Die meisten Münzen der Gegenwart treffen im Dickenverhältniss nahezu die richtige Mitte und bekunden damit einen anerkennenswerthen Fortschritt; doch sind Ausnahmen vorhanden, und man muss z. B. die deutschen 20-Pfennig-Stücke für zu dünn erklären. Nach den besten Mustern hat Karmarsch schon vor längerer Zeit eine praktische Regel zur Berechnung des zweckdienlichsten Durchmessers abgeleitet, welche durch folgende Formel ausgedrückt wird:

$$D = P \cdot \sqrt[3]{G},$$

worin D den gesuchten Durchmesser in Millim., G das Gewicht des Münzstückes in Gramm und P eine aus der Erfahrung abgeleitete Zahl bedeutet. P ist zu setzen:

für Gold durchgängig . . . . . . = 11,3
„ Silber bei mehr als 15 Grm. Gewicht = 12,4
desgleichen bei 5 bis 15 Grm. . . = 13
„ „ 2,5 bis 5 Grm. . . = 13,5
„ unter 2,5 Grm. . . . = 14
„ Kupfer, Bronce und Nickelkupfer . = 13

Bei dem deutschen Münzsystem verhalten sich die wirklichen Durchmesser gegen die nach obiger Formel berechneten wie folgt:

			Gewicht Grm.	Durchmesser wirklich Millim.	Durchmesser berechnet Millim.
Gold	20 Mark		7,964	22,5	22,5
	10 „	*	3,982	19,5	17,9
	5 „	*	1,991	17	14,2
Silber	5 „		27,777	38	37,5
	2 „		11,111	28	29
	1 „		5,555	24	23
	50 Pfennig	*	2,777	20	19
	20 „	*	1,111	16	14,5
Nickel	10 „		4	21	20,6
	5 „		2,5	18	17,6
Bronce	2 „		3,333	20	19,4
	1 „	*	2	17,5	16,4

Durch das Zeichen * findet man diejenigen Sorten angedeutet, welche merklich dünner sind als die Regel, einem consequenten Systeme entsprechend, ergeben würde.

Als sehr wichtig erachtet Karmarsch eine rationale Gewichtsgrösse der Münzen, damit nicht nur jeder die Richtigkeit des Gewichts leicht prüfen und auf diesem einfachen Wege falsche Stücke als solche erkennen kann, sondern auch die Münzen fähig werden, im Nothfalle und bei passenden Gelegenheiten selbst als Gewichtsstücke zu dienen. Bei den Silber- und Broncemünzen Frankreichs und Italiens ist dieser

Zweck erreicht, indem sie eine Gewichtsscala von 1, 2, $2^1/_2$, 5, 10 und 25 Grm. darbieten; ähnlich in anderen Staaten. Die Gewichte der deutschen Silbermünzen dagegen zeigen Brüche von ein, fünf und sieben Neuntel Gramm, der Doppelpfennig den Bruch ein Drittel Gramm — Grössen, die mit dem metrischen Gewichtssatze streng genommen gar nicht zu wägen sind und denen das Decimalsystem widerstrebt. Man hätte den Uebelstand in Betreff des Silbers ausserordentlich leicht vermieden, wenn statt der Silberlegirung zu 90 Proc. jene zu $83,^1/_3$ Proc. = fünf Sechstel gewählt worden wäre, deren Zweckmässigkeit bereits oben gezeigt wurde. Dann hätte bei der angenommenen Ausbringung des Pfundes Feinsilber zu 100 Mark, in einfachen Zahlen gewogen:

das 5-Mark-Stück	30 Grm.
„ 2- „	12
„ 1- „	6
„ 50-Pfennig-Stück	3
„ 20- „	1,2

Diese Anordnung ist in der That rechtzeitig bei einflussreicher Stelle, jedoch leider erfolglos angerathen worden. —

Im Vergleich mit einander als Glieder eines Systems müssen die Münzenformate folgende Forderungen erfüllen, wenn das Münzsystem als richtig und zweckmässig geordnet anerkannt werden soll:

1. Dass das System durch seinen Inhalt und seine Gliederung den Bedürfnissen sowohl des grossen als des kleinen Geldverkehrs genüge.

2. Dass es aber so wenig Sorten (d. h. an Werth verschiedene Stücke) enthalte, als unter Berücksichtigung des praktischen Bedürfnisses möglich ist; dass also nicht Stücke von zu geringem Werthunterschiede neben einander bestehen.

3. Dass sämmtliche Sorten durch ihre Grösse auffallend genug von einander verschieden seien, um nicht leicht eine Verwechslung selbst bei flüchtigem Ansehen befürchten zu lassen.

4. Dass die Verschiedenheit der Grösse sich auch auf die Stücke von verschiedenem Metalle erstrecke, um den Empfänger, namentlich bei Aufzählung grösserer Beträge, nicht der Gefahr auszusetzen, zwischen Silberstücken ein Nickelkupfer- oder versilbertes Kupfer-(Bronce-)Stück, zwischen Gold ein vergoldetes geringwerthiges Stück unerkannt anzunehmen, ebenso auch die ausgebende Person vor dem aus einer Verwechslung entstehenden Nachtheile zu bewahren.

5. Dass jede Sorte rücksichtlich des Werthes eine einfache leicht aufzufassende und im Gebrauch bequeme Beziehung zur Münzeinheit sowohl als zu den ihr nach oben und unten zunächst stehenden Gliedern das System habe.

6. Dass alle in Zahlungen vorkommenden Werthbeträge sich mit möglichst kleiner Stückzahl und thunlichst ohne Zuhilfenahme kleiner Theilstücke, daneben aber für den Nothfall durch möglichst viele verschiedene Zusammenlegungen von Münzen darstellen lassen.

Der ersten Forderung wird in allen Staaten zur Zufriedenheit, ja in einzelnen übermässig entsprochen. Zur zweiten Forderung sei zunächst die Zahl der Münzsorten in den verschiedenen Staaten übersichtlich zusammengestellt; sie beträgt:

	Gold	Silber	Nickel-Kupfer	Kupfer oder Bronze	Zusammen
in Oesterreich .	2 [1])	5	—	3	10
„ Frankreich . .	3 [2])	5	—	4	12
„ Grossbritannien	2	5 [3])	—	3	10
„ Russland . .	2	7	—	6	15
„ Nordamerika .	6 [4])	3 [5])	2	2	13
„ Deutschland .	3	5	2	2	12

Es fällt hier sogleich auf, dass mit den sechs Goldmünzen der Vereinigten Staaten sicher ein Ueberflüssiges geschieht; dass Staaten mit Goldwährung an drei, ja zwei dergleichen genug haben können, beweist Deutschland, Frankreich und Grossbritannien; auf die letztere kleinste Zahl würde man auch in Frankreich und Deutschland zurückkommen, wenn man unterliesse, die Stücke von 5 Frcs. und 5 Mark, die in Silber da sind, auch in Gold zu prägen. Fasst man die Münzen aus anderen Metallen zusammen, so ergibt sich, dass der Werth der kleinsten Scheidemünze durch das grösste Silberstück repräsentirt wird:

in Oesterreich (2 Gulden und $^1/_2$ Kreuzer) .	400fach
„ Frankreich (5 Francs und Centim) . . .	500 „
„ Grossbritannien (5 Schilling und $^1/_4$ Penny)	240 „
„ Russland (1 Rubel und $^1/_4$ Kopek) . . .	400 „
„ Nordamerika (50 Cent und 1 Cent) . . .	50 „
„ Deutschland (5 Mark und 1 Pfennig) . .	500 „

Wenn Frankreich und Deutschland das grösste dieser Intervalle (1 : 500) mit 9 Münzstücken entschieden erfolgreich zu bewältigen vermögen, so darf wohl als ausgemacht angesehen werden, dass kein nach den Bedürfnissen jetziger Zeit construirtes Münzsystem mehr als 9 Sorten (mit Ausschluss der Goldmünzen) benöthigt, während Russland 13 besitzt, ungeachtet hier das Intervall nur 1 : 400 ist und dieser Staat gleich jenen beiden das Decimalsystem hat. —

---

1) Die 8- und 4-Guldenstücke sind Reichsmünzen, die Dukaten nur Handelsmünzen.

2) Mit Weglassung der beiden grössten (100-Francs- und 50-Francs-) Stücke, deren Nutzlosigkeit durch ihr ganz seltenes Vorkommen nachgewiesen ist.

3) Mit Auslassung der Halbkrone (welche zum Aussterben bestimmt und durch den Florin ersetzt ist), sowie ferner des einen 4-Pence-, des 3-, 2- und $1^1/_2$-Pence-Stückes, sowie des silbernen Penny, welche nicht zum gewöhnlichen Umlauf im Lande selbst dienen.

4) Die californischen Stücke von 90, 50, $^1/_2$ und $^1/_4$ Dollar sind Privatmünzen und werden in den Regierungskassen nicht angenommen.

5) Ohne den jetzigen (Handels-) Dollar und das silberne 5-Cent-Stück. Ersterer läuft nicht als Landesmünze um, sondern ist nur für den auswärtigen Handel als Concurrent des mexikanischen Peso oder Piaster geprägt; letzteres wird seit 1873 nicht mehr geschlagen.

Mit Erfüllung der dritten und vierten Forderung sieht es häufig nicht besonders gut aus. So finden sich bei dem deutschen Münzsysteme folgende Stufen:

	Durchmesser		Durchmesser
5 Mark	38 Millim.	2 Pfennig	20 Millim.
2 „	28	10 Mark	19,5
1 „	24	5 Pfennig	18
20 „	22,5	1 „	17,5
10 Pfennig	21	5 Mark	17
50 „	20	20 Pfennig	16

Eine Differenz im Durchmesser von 0,5, ja gelegentlich eine solche von 1 Millim., wird selbst bei ziemlich geübtem Blick (wie er unter der Mehrheit des Volkes nicht vorhanden ist) gar leicht übersehen oder in der Eile nicht erkannt. Kommt dazu eine grosse Aehnlichkeit des Gepräges, so tritt grosse Gefahr der Verwechslung ein; so zwischen dem 10- und dem 50-Pfennig-Stücke, dem 10-Mark und einem vergoldeten 50- oder 2-Pfennig-Stücke; das 50- und das 2-Pfennig-Stück sind sogar genau gleich gross, und der Unterschied in der Dicke fällt bei Münzen, die etwa auf einem Tische liegen, nicht in die Augen, so dass eine versilberte Bronzemünze ohne Schwierigkeit täuscht. Der vergoldete Pfennig wäre dem goldenen Fünfmark-Stück in gefährlicher Weise ähnlich. Ueberhaupt kommt, unter in der Grösse benachbarten Stücken, vor:

die	Differenz	10	Millim.	1	Mal
„	„	4	„	1	„
„	„	1,5	„	3	„
„	„	1	„	2	„
„	„	0,5	„	3	„
„	„	0	„	1	„

Um ein Merkliches günstiger liegt die Sache bei dem mit dem deutschen so völlig verwandten französischen System, denn hier trifft man

die	Differenz	7	Millim.	1	Mal
„	„	3	„	1	„
„	„	2	„	4	„
„	„	1	„	4	„
„	„	0	„	1	„

und halbe Millim. sind vermieden. Auch unter den Münzen Oesterreichs kommen keine Differenzen kleiner als 1 Millim. vor.

Was rücksichtlich der fünften Forderung die Werthverhältnisse der Münzsorten betrifft, so müssen einerseits die Vervielfältigungen und andererseits die Untertheilungen der Systemseinheit von solcher Art sein, dass sie durch ganze Zahlen ausgedrückt werden und zwischen benachbarten Sorten keine zu grossen Sprünge darbieten. Das Decimalsystem gestattet bei consequenter Durchführung keine anderen Multiplicatoren und Divisoren als 10 und die Factoren dieser Zahl nebst ihren Zehnfachen, d. h. 2, 5, 10, 20, 50, 100. Der ursprüngliche Entwurf des deutschen Münzgesetzes wollte Stücke zu $2^1/_2$ Mark einführen; man

weiss, welche Verhandlungen nöthig gewesen sind, um diese Anomalie, sowie die nachher beabsichtigten $^{1}/_{4}$-Mark gleich dem früher schon erstrebten goldenen 30- und 15-Mark-Stücke vor der Geburt zu ersticken.

Die Erfüllung der sechsten Forderung wird in einem Münzsystem dadurch bedingt, dass die besten Werthverhältnisse zwischen den einzelnen Münzsorten getroffen sind. Bei den nach dem Decimalsystem construirten Münzordnungen findet sich im Wesentlichen nur der Unterschied, dass zwischen die Werthe 1 und 5 als Mittelstufe von einigen zum Theil der Werth $2^{1}/_{2}$ und von anderen (in strenger Festhaltung am System) nur der Werth 2 eingeschaltet ist. Zu ersterer Art gehören die frühere französische Ordnung, die erste, sowie die spätere belgische, die niederländische, die nordamerikanische, die neue skandinavische und die mexikanische. Von der zweiten Art sind die deutsche und die jetzige französische und belgische, übereinstimmend in Italien und der Schweiz. Oesterreich und Russland combiniren beiderlei Einrichtung.

Es ist leicht nachzuweisen, welcher Unterschied in den Zahlungsoperationen hervorgeht, je nachdem die Werthreihe 1, 2, 5 oder die andere 1, $2^{1}/_{2}$, 5 angewendet wird. Wenn man die Möglichkeit untersucht, mit den drei Münzstücken der einen und der anderen Art die Summen 2 bis 9 darzustellen, so ist das Resultat folgendes:

Die Summe	ist zu bilden durch folgende Anzahl von Zusammenstellungen mit den Stücken 1, 2, 5	mit den Stücken 1, $2^{1}/_{2}$, 5
2	2	1
3	2	2
4	3	2
5	4	4
6	5	4
7	6	4
8	7	5
9	8	5
	Total 37	27 [1])

Die kleinste Anzahl von Stücken, mit welcher die Summe zu bilden ist, beträgt

1) Dabei muss 11 Mal ein viertes kleineres Stück vom Werth $^{1}/_{2}$ zu Hilfe genommen werden. Mit den Stücken 1, $2^{1}/_{2}$, 5 allein gibt es für die Summe

2	nur 1	Art
3	„ 1	„
4	„ 1	„
5	„ 3	Arten
6	„ 3	„
7	„ 3	„
8	„ 2	„
9	„ 2	„
Total	16	

für	mit 1, 2, 5	mit 1, $2^1/_2$, 5
2	1	1
3	2	2
4	2	3
5	1	2
6	2	2
7	2	3
8	3	3
9	3	4
Total	16	20

Der Vorzug des Stückes vom Werth 2 gegen jenes vom Werthe $2^1/_2$ springt also in die Augen.

Was schliesslich das Gepräge der Münzen anlangt, so sollte, da doch eine Münze ein Stück Metall darstellt, dessen Werth von dem Staat durch den Stempel garantirt wird, füglich verlangt werden dürfen, dass das Gepräge ersichtlich mache: wer da garantirt und was garantirt wird (also Gewicht und Feingehalt); bei geringwerthiger Scheidemünze wenigstens: welchem Staate die Münze angehört. Gegen die erstere dieser Forderungen wird jetzt nur selten verstossen, doch ist bemerkenswerth, dass auf den russischen Gold- und Silbermünzen weder Bild noch Name des Kaisers, ja nicht einmal der Name Russland sich befindet. Angaben über Gehalt oder Gewicht oder beides zusammen enthalten dagegen die Münzen der Gegenwart weniger als solche noch der letzten Vergangenheit. Alle derartigen Angaben waren schon bei den süddeutschen Goldmünzen seit 1837 unterlassen und sie sind mit Einführung der Goldwährung für ganz Deutschland und Skandinavien überall verschwunden. Man kann dies nicht etwa durch Berufung darauf rechtfertigen, dass jetzt das Silbergeld nur „Scheidemünze“ sei, denn selbst als solche ist es noch werthvoll genug. Dass die in Rede stehenden Daten auf den Münzen fehlen, ist nunmehr die Regel, aber gewiss nicht zu rühmen; Europa wird in dieser Hinsicht theilweise von amerikanischen Ländern überflügelt. Zur Vollständigkeit des Gepräges gehört die Bezeichnung des Nennwerthes, unter welchem das Münzstück umzulaufen bestimmt ist, sei es durch den Namen oder durch Angabe des Werthverhältnisses in Beziehung zur Münzeinheit oder in geeigneten Fällen des einen und des anderen zugleich. Wie natürlich und selbstverständlich diese Forderung auch erachtet werden mag, so ist sie doch früher und bis zur gegenwärtigen Zeit öfters unerfüllt gelassen worden.

Das Gepräge soll deutlich sein, und zwar sind hier unter dem Begriff „Deutlichkeit“ zwei verschiedene Dinge zusammengefasst, nämlich die physische Deutlichkeit und die Verständlichkeit des Inhaltes. Die erstere erfordert genügend grosse Buchstaben und Ziffern zu den Um- und Inschriften, sowie eine Anordnung dieser beiden, vermöge welcher das Wichtigste am meisten hervortritt und nicht zwischen minder Wichtigem sich verbirgt oder an eine Stelle gesetzt ist, wo ihm gleich-

sam aus Gnade ein nothdürftiges, zufällig leerstehendes Plätzchen angewiesen zu sein scheint. Ganz vorzüglich die Werthbezeichnung wird von dieser Bemerkung getroffen. Es muss z. B. als nicht sehr zweckmässig erachtet werden, wenn auf den ersten Jahrgängen der deutschen Reichs-Goldmünzen die an sich fast unverständliche Hieroglyphe 10 — M und 20 — M in zwei Theile zerrissen eingeflickt war, während ein Eichenblatt als Lückenbüsser in der Umschrift figurirte. Die jetzigen Goldstücke, sowie alle übrigen Münzen des deutschen Reiches sind in dieser Beziehung untadelhaft.

Verständlich muss das Gepräge für die Bewohner desjenigen Landes sein, zu dessen Gebrauch die Münze gemacht wird, sofern dieselben nur überhaupt des Lesens kundig sind. Also sollen Um- und Inschriften in der Landessprache abgefasst werden und ohne gezwungene Abkürzungen.

Der Zweck des Gepräges würde theoretisch erreicht sein, wenn es den bisher behandelten Erfordernissen ein Genüge leistete; aber die Ansprüche der Praxis gehen weiter. a) Münze aus werthvollen Metallen unterliegt der Gefahr einer betrüglichen Werthverminderung durch wenig bemerkbares Abnehmen von Theilen, zumal am Umkreise (auf der Randfläche): das Gepräge soll hiergegen schützen. Der Schönheitssinn und die Gefahr der Nachbildung durch Falschmünzer verlangen; b) dass das Gepräge nicht zu einfach sei, nicht einzig aus Schrift bestehe, sondern gut gewählte Bilder enthalte. Dazu muss c) eine gewisse Stetigkeit im Gepräge kommen, d. h. es darf der Inhalt oder die Form desselben nur selten und nicht anders als im Fall der Nothwendigkeit verändert werden, weil nur dann Allen, die mit dem Gelde zu thun haben, dessen Aussehen so geläufig wird, dass falsche Münzen durch die an ihr vorhandenen Abweichungen leicht zu erkennen ist. Endlich kann d) die Forderung nicht erlassen werden, dass die ein System bildenden Münzen zwar durch den Charakter ihres Gepräges die Zusammengehörigkeit zu erkennen geben, aber dennoch im Einzelnen genugsam ungleich seien, um den Stücken aus verschiedenen Metallen etwas Eigenthümliches, leicht Unterscheidbares zu verleihen; nur unter dieser Voraussetzung ist so viel möglich zu erreichen, dass nicht zufolge Irrthums oder Betrugs geringwerthige Stücke mit werthhafteren von ganz oder fast gleicher Grösse verwechselt werden.

a) Wenn die Münzen vor gewinnsüchtigem Abnehmen von Metalltheilen geschützt sein sollen, so darf einerseits auf den Flächen zunächst dem Rande nur ein äusserst schmales, glattes Reifchen (das wegen seines Höhenvorsprunges sogenannte „Stäbchen") sich vorfinden und andererseits der Rand selbst nicht glatt bleiben. Bei ganz kleinen Münzen aus geringhaltigem Silber, sowie bei allen aus Nickelkupfer, Kupfer und Bronze ist dies von keiner Bedeutung, und daher ist es gerechtfertigt, wenn diese in jetziger Zeit kaum mehr anders als mit glattem Rande hergestellt werden. Der Forderung, dass das Gepräge bis ganz nahe zur Randkante hinaus die Flächen decke, ist seit Einführung des Prägens

im Ringe (welches zugleich auch dem glatten Rande Regelmässigkeit und Sauberkeit verleiht) nur selten entgegengehandelt worden. Dagegen ist fast allen neuesten Münzprägungen vorzuwerfen, dass sie es gleichsam um die Wette mit dem Schutze des Randes sehr leicht genommen haben, um die Herstellung der Münzen zu vereinfachen. Das beste Mittel zu wirksamem Schutze besteht in den hohen (Relief-) Randschriften (oder Randverzierungen, sofern für Schrift die Randfläche zu schmal ist), welche vor dem Aufkommen der Ringprägung sehr gewöhnlich waren, aber in jetziger Zeit nur noch von Frankreich, Belgien und Spanien bei den Sorten, die durch Art und Grösse dazu geeignet sind, in Anwendung stehen. Von den letzten Jahren des 18. Jahrhunderts an (zuerst in Nordamerika) ging man zu den bei Ringprägung leichter ausführbaren vertieften Randschriften und Randverzierungen über. Gegen diese würde wenig einzuwenden sein, wenn sie stets ohne überflüssige Tiefe kräftig genug wären, um Deutlichkeit mit Dauerhaftigkeit zu verbinden. Da bietet sich jedoch die Schwierigkeit, dass eine stark vertiefte Rändelung nicht genugsam schützt (weil sie ein Abschaben der Randfläche gestattet, ohne zu verschwinden), eine seichte aber der natürlichen Abnutzung zu wenig widersteht und nur zu oft schon am ganz neuen Münzstücke fast unsichtbar ist. Später fand man, dass sogar die vertiefte Rändelung zu viel Arbeit machte, und that deshalb den verhängnissvollen Schritt zum Kerbrande, welcher ein unschönes, fast roh zu nennendes Aussehen hat, überhaupt unzweckmässig erscheint, da er die Abnutzung der (rundum gleichsam feilen- oder sägenartig gezähnelten) Münzen befördert, bei Gold- und grösseren Silberstücken aber schon darum verwerflich ist, weil er nach etwaiger gewinnsüchtiger Zerstörung ohne sonderliche Schwierigkeit von einem nicht ganz ungeschickten Fälscher wieder hergestellt wird. Dessen ungeachtet hat diese schlechte Art der Rändelung die Herrschaft erlangt. In Deutschland ist sie für die Silbermünzen mit Ausnahme des Fünfmark-Stückes in Anwendung. Der Rückschritt, welchen Deutschland im Besondern hiermit gemacht hat, und sein dadurch eingetretenes Zurückstehen gegen manche andere Länder ist nicht erfreulich. Während die norddeutschen Sechstelthaler mit Randschrift versehen waren, ist nicht nur die neue Mark von nahezu doppeltem Werth, sondern sogar das Zweimarkstück ohne solche. Die höheren Kosten, welche durch das Rändeln entstanden sein würden, durften nicht von der Beibehaltung des bessern Verfahrens abschrecken, denn sie wären durch die angenommene Verminderung des Silbergehaltes überreichlich gedeckt worden.

b) Brustbilder der Regenten, Wappen oder deren Theile, symbolische oder allegorische Figuren, Kränze, Blatt- und Blumenzweige nebst einer Menge willkürlicher Ornamente bieten einen grossen Vorrath von Gegenständen, durch welche das Gepräge der Münzen so ausgestattet werden kann, dass es sowohl dem Auge gefällt, als auch die täuschende Nachahmung unter den Händen des Falschmünzers erschwert. Je werthvoller das Münzstück ist, desto reicher und künstlicher kann und

soll das Gepräge, aber selbst bei den geringsten Sorten darf es nicht ärmlich oder gedankenlos sein. In dieser Beziehung ist gegen manche Münzen der Gegenwart Wesentliches einzuwenden. Die Münze des deutschen Reiches zeigt auf allen Silberstücken, 5 und 2 Mark ausgenommen, dann auf den Nickel- und Bronzemünzen, also in Summe auf 7 Sorten aus 3 verschiedenen Metallen, den Adler in allen erdenklichen Grössenabstufungen, aber überall ohne Umschrift und sonstige Beigabe in völliger Nacktheit. Dazu tragen die Stücke von 50 (d. h. die älteren, d. Red.), 20, 10, 5, 2, 1 Pfennig auf der anderen Seite nichts als einen Kreis von Schrift mit der — derb genug ausgedrückten — Werthzahl in der Mitte. Eintönigeres und Prosaischeres wäre wohl kaum zu ersinnen gewesen; die Gesammtheit dieser 6 Stücke sieht aus wie ein beredtes Zeugniss von Erfindungsarmuth, wie kein anderes Land etwas Gleiches darbietet. Man hat sich auf diesen sechs Reversen nicht zu dem kleinsten Ornament aus dem Thier- oder Pflanzenreiche erhoben; daher der nicht respectvolle aber treffende Vergleich der Vorderseite mit einem Uniformknopfe, der Rückseite mit einem Scheerenschleifer-Zeichen oder einer Biermarke.

c) Die Stetigkeit des Gepräges besteht darin, dass nicht ohne genügenden Grund die Theile desselben (Brustbild, Wappen, Schriftform etc.) und deren Anordnung einer Veränderung unterzogen werden. Dass mit einem Regentenwechsel ein anderes Brustbild eintritt, ist natürlich; dass bei Aenderung im inneren Werthe der Stücke die neuen Münzen ein modificirtes Gepräge bekommen, um leicht von abgesetzten unterschieden zu werden, ist nothwendig. Aber die Münzen haben nicht die Bestimmung, gleich einer historischen Bildergallerie die allmäligen Veränderungen in Gesicht, Haar oder Bart des Landesherrn zu verewigen; hierin ist oftmals zu weit gegangen.

d) Schon oben ist gezeigt worden, wie unsere deutschen Reichsmünzen im Uebermaass die Zusammengehörigkeit durch einen viel zu einförmigen Typus documentiren. Auf eine charakteristische Verschiedenheit der Stücke aus verschiedenen Metallen ist dabei nicht Bedacht genommen, und doch ist dieser Umstand wegen möglicher Verwechslung wichtig. Im besondern sollen wenigstens Stücke von ganz oder nahezu gleichem Durchmesser sich deutlich im Gepräge unterscheiden. Man hatte ja das letzte preussische Münzsortiment vor Augen, in welchem einsichtsvoll und glücklich das Richtige getroffen war. Unter den jetzigen Reichsmünzen stehen sich rücksichtlich des Durchmessers in allenfalls gefährlicher Weise nahe:

20 Mark Gold und 1 Mark Silber,
10 Mark Gold und 10 Pfennig Nickel,
50 Pfennig Silber und 10 Pfennig Nickel,
50 Pfennig Silber und 2 Pfennig Bronze,
10 Mark Gold und 2 Pfennig Bronze,
5 Pfennig Nickel und 1 Pfennig Bronze,
5 Mark Gold und 1 Pfennig Bronze,
5 Mark Gold und 20 Pfennig Silber.

Dies zeigt zur Genüge, dass es nöthig war, jedem der vier Metalle eine charakteristische Eigenthümlichkeit im Gepräge zuzuweisen, was schon als Ausdruck der Rangabstufung vom ästhetischen Gesichtspunkte aus zweckmässig erscheinen muss. Das ist nicht geschehen und die Sachlage könnte nicht mehr geändert werden, selbst wenn man zur Einsicht käme.

Geschmackvolle und künstlerisch untadelhafte Herstellung des Gepräges, wovon erstere den Entwurf, letztere die Arbeit des Stempelschneiders betrifft, gereichen nicht nur der Schönheit zum Vortheil, sondern sind auch ein Mittel zur Erschwerung des Falschmünzens, da ein schlechtes Produkt leichter auch von Pfuschern nachgeahmt wird. In diesen Beziehungen hat die Neuzeit Fortschritte gemacht, welche der Anerkennung würdig sind. Die Bildnisse deutscher Fürsten auf den silbernen Fünfmarkstücken sind grösstentheils als sehr gelungen hervorzuheben, und der Reichsadler in seinem phantastisch-heraldischen Stile ist hier — wo wegen der Grösse des Maassstabes die Brustbilder sich Geltung verschaffen können — eine angenehme Erscheinung, welche gegenüber dem hypernaturalistischen stutzschwänzigen russischen Doppeladler auf den Rubeln etc. und dem etwas dünnleibigen Adler auf den letzten preussischen Doppelthalern imponirt, trotzdem dass diese beiden mit Zepter und Reichsapfel bewehrt sind. Aber auch einzelne Rückschritte finden sich zu verzeichnen. Auf den Gold- und grossen Silbermünzen des deutschen Reiches, und ebenso auf den letzten preussischen Münzen, erreicht das Bild des Kaisers Wilhelm in der Behandlung nicht jenes von Friedrich Wilhelm IV. in und nach 1853, besonders scheint Wurf und Ausführung des Kopfhaares verfehlt. Die Reichsmünzen von 1 Mark und weiter herab geben zu Kunstentwickelung von Seite des Stempelschneiders überhaupt keine Gelegenheit und treten z. B. gegen die preussischen Sechstelthaler etc. nach 1857 gewaltig in den Schatten.

Das Technische der Münzfabrikation hat so ausserordentliche, ja bewunderswürdige Fortschritte gemacht, dass die Folgen hiervon im Gepräge sich an den betreffenden Erzeugnissen aller Länder glänzend offenbaren. Verbesserte Justireinrichtungen lassen die ehemals so oft bemerkten Spuren der Feilstriche niemals mehr zum Vorschein kommen; kräftigere Prägmaschinen gestatten ein höheres Relief, welches zur Schönheit und Dauerhaftigkeit der Münzen wesentlich beiträgt; vor allem aber ist es die Ringprägung, welche den Geldstücken überhaupt eine streng kreisrunde Gestalt, denen von gleicher Sorte genau übereinstimmende Grösse, dem Rande eine regelmässige Beschaffenheit gibt, und durch das ringsum aufgeworfene Stäbchen das Gepräge beider Seiten vor Abnutzung schützt, wenn die Münzen auf einer Fläche hingeschoben werden. —

Ein neues französisches Münzsystem [1]). Bei der französischen Senatoren-Kammer ist am 5. Februar 1877 von Joseph

---

1) Württemberg. Gewerbebl. 1877 Nr. 10 p. 102.

Garnier der Entwurf eines Gesetzes zur Umbildung des ganzen französischen Münzsystems eingebracht worden, wonach der sogenannte lateinische Münzvertrag (zwischen Frankreich, Belgien, Italien und der Schweiz) gekündigt, und nicht nur die bisher in Frankreich bestehende gleichzeitige Gold- und Silberwährung, sondern auch der Silberfrank als Werth-Einheit aufhören, und als solche der jeweilige Werth eines Gramm Gold dienen soll. Zunächst soll die gegenseitige Tarifirung von Silber und Gold im Verhältniss von 1 zu $15^1/_2$ Proc. aufhören, die sämmtlichen dermalen cursirenden französischen Goldmünzen, sowie die silbernen 5-Frankenthaler sollen umgemünzt und mit anderem Gepräge versehen werden, wonach auf der einen Seite eine Reliefkarte Frankreichs (statt der bisherigen Figur) dargestellt, und auf der anderen Seite das Gewicht des darin enthaltenen Feingehaltes, sowie das Legirungsverhältniss angegeben sein soll. Die silbernen 2-Frankenstücke, sowie die 10 Centimesstücke aus Kupfer sollen verschwinden, dagegen soll eine Aluminium-Münze[1]) von 20 Centimes geprägt werden. Neben diesen ungeprägten Münzen des alten Systems sollen neue 8eckige Goldmünzen von rundem Gewicht, 2, 5 und 10 Grm., mit demselben Revers und Avers, wie oben angegeben, in Curs gesetzt werden, jedoch vorerst ohne Zwang, aber entsprechend der Nachfrage. Garnier zweifelt nicht, dass diese in Folge der Bequemlichkeit, welche das aus ganzen Grammen ohne Bruchtheile zusammengesetzte Geldgewicht für den Handel darbietet, bald eine so grosse werden werde, dass die Münzen nach altem Gepräge eingezogen werden können, ja dass nach diesem Vorgange sich allmälig eine allgemeine Weltmünze bilden werde. Es wird besonders Denjenigen, welche der Meinung sind, Deutschland hätte seinem neuen Münzsystem den Franken zu Grunde legen wollen, von Interesse sein, zu vernehmen, wie man in Frankreich selbst von demselben abzugehen bestrebt ist.

Münzfälschung. Nach einem kürzlich veröffentlichten Berichte der schweizer Vertreter in der letzten Conferenz der lateinischen Münzconvention hat der Präsident der Conferenz, der Wardein des Pariser Garantiebureau, J. Dumas,[2]) mitgetheilt, dass jetzt grosse Mengen aus Platinlegirung hergestellter und vergoldeter Nachahmungen von Goldmünzen im Umlauf seien. Die angewendete Platinlegirung hat genau das spec. Gew. einer Legirung von 90 Proc. Gold und 10 Proc. Kupfer, so dass die gefälschten Stücke den echten in Grösse und Gewicht gleich sind. Die Falschmünzer hatten zuerst die Legirung von 95 Proc. Platin und 5 Proc. Kupfer benutzt, da aber deren spec. Gew. noch nicht genau entsprach, so wurde später dem Platin und dem Kupfer noch ein wenig Silber und Zink beigefügt. Ein so hergestelltes 20-Frcs.-Stück komme nur auf etwa 4 Frcs. zu stehen. (Auch in den Vereinigten Staaten sind Platinlegirungen schon seit längerer Zeit zur Nachahmung

1) Vergl. d. Jahresbericht p. 5.
2) Nach der Deutschen Industriezeit. 1876 p. 466.

von Goldmünzen angewendet worden; dabei wurden aber auf diese falschen Münzen dünne, mit dem Gepräge versehene Plättchen geschickt aufgelöthet, die mit feinen Sägen von echten Stücken abgetrennt waren.) Die Falschmünzerei werde hauptsächlich in Spanien und zwar seit mehr als 9 Jahren ausgeführt und habe in neuester Zeit ansehnliche technische Fortschritte gemacht. Schon im Jahre 1867 wurden in Catalonien mehrere Falschmünzerwerkstätten eingerichtet, welche falsche spanische Goldmünzen im Betrage von nicht weniger als $^1/_{15}$ des Gesammtumlaufes auf der pyrenäischen Halbinsel geschlagen haben sollen. Als das öffentliche Misstrauen erwacht war, verlegten sich die Falschmünzer auf die Nachahmung fremder, namentlich französischer, aber auch englischer Goldstücke. Die Falschmünzwerkstätten, welche sich hauptsächlich in Valencia und Barcelona befinden sollen, sind mit hydraulischen Pressen ausgerüstet. Eine einzige Werkstätte in Barcelona hat $1^1/_2$ Millionen falscher Goldstücke geliefert, eine andere eine noch grössere Zahl. (Wir theilen Vorstehendes unter Aeusserung gerechter Zweifel an der Wahrheit der Angaben mit. Es ist uns nicht klar, woher das zur Herstellung solch' enormer Münzmengen erforderliche Platin stammen soll, da der grösste Theil von dem jährlich gewonnenen Platin — etwa 80 Ctr. — zur Fabrikation der Platingeräthe Verwendung findet. d. Red.)

Dem Bundesrath des deutschen Reiches ist folgender Gesetzentwurf über die Feststellung des Feingehalts der Gold- und Silberwaaren[1]) vorgelegt worden: § 1. Die Angabe des Feingehalts auf Gold- und Silberwaaren ist nur nach Maassgabe der folgenden Bestimmungen gestattet. § 2. Auf Silberwaaren darf der Feingehalt nur in 800 oder mehr Tausendtheilen, auf Goldwaaren nur in 580 oder mehr Tausendtheilen angegeben werden. Der wirkliche Feingehalt darf weder im Ganzen der Waare, ausschliesslich des Schlaglothes, noch auch in deren einzelnen Bestandtheilen bei Silberwaaren mehr als 8, bei Goldwaaren mehr als 5 Tausendtheile unter dem angegebenen Feingehalt bleiben. § 3. Die Angabe des Feingehalts geschieht durch ein Stempelzeichen, welches die Zahl der Tausendtheile und die Firma des Geschäfts, für welches die Stempelung bewirkt ist, kenntlich macht. Die Form des Stempelzeichens wird durch den Reichskanzler bestimmt. § 4. Für die Richtigkeit des Stempelzeichens (§ 3) haftet der Verkäufer der Waare. Ist deren Stempelung im Inlande erfolgt, so haftet gleich dem Verkäufer der Inhaber des Geschäfts, für welches die Stempelung erfolgt ist. § 5. Ausländische Waaren, deren Feingehalt durch eine diesem Gesetze nicht entsprechende Bezeichnung angegeben ist, dürfen feilgehalten werden, wenn sie ausserdem mit einem Stempelzeichen nach Maassgabe dieses Gesetzes versehen sind. § 6. Gold- und Silberwaaren, auf welchen der Feingehalt angegeben ist, dürfen mit anderen metallischen Stoffen nicht ausgefüllt sein. § 7. Mit Geldstrafe bis zu 1000 Mark oder mit Gefängniss wird bestraft: 1) Wer Gold- oder Silberwaaren, welche nach diesem Gesetz mit einer Bezeichnung des Feingehalts nicht versehen sein dürfen, mit einer solchen Bezeichnung versieht; 2) wer Gold- oder Silberwaaren, welche nach diesem Gesetz mit einer Bezeichnung des Feingehalts nicht versehen sein dürfen, mit einer andern, als der nach diesem Gesetze zulässigen Feingehaltsbezeichnung versieht; 3) wer andere Waaren als Gold- und Silberwaaren mit einer nach diesem Gesetz für den Feingehalt von Gold- und Silberwaaren zulässigen oder einer ähnlichen Bezeichnung versieht; 4) wer Waaren feilhält,

1) Vergl. Jahresbericht 1876 p. 163.

welche mit einer nach Nr. 1 bis 3 strafbaren Bezeichnung versehen sind. Mit der Verurtheilung ist zugleich auf Vernichtung der gesetzwidrigen Bezeichnung oder, wenn diese in anderer Weise nicht möglich ist, auf Zerstörung der Waare zu erkennen. § 8. Dieses Gesetz tritt am . . . . . in Kraft. An demselben Tage treten alle landesherrlichen Bestimmungen über den Feingehalt der Gold- und Silberwaaren ausser Geltung.

F. X. von Haindl[1]) (der verdiente Direktor der k. Münze in München) macht eingehende Mittheilungen über das Härten der Münzstempel. Gute und haltbare Prägestempel sind für die Münzanstalten eine Lebensfrage, daher von letzteren alles aufgeboten wird, sich den dazu geeigneten Stahl zu verschaffen, was dessenungeachtet nicht immer gelingt. Der zu Münzstempeln verwendete Stahl darf beim Härten nicht zerspringen, darf sich beim Prägen nicht setzen und soll bei einer grossen Härte doch eine gewisse Elasticität besitzen, um bei dem sich so oft wiederholten Drucke auf die Münzplatten keine Sprünge zu erhalten. Die erste Bedingung für einen Münzstempelstahl ist demnach eine vollkommene Homogenität der Masse. Dann hat die Erfahrung gezeigt, dass ein sehr feinkörniger Stahl weniger tauglich ist als ein grobkörniger, und dass Gussstahl dem Cementstahl vorzuziehen ist. Eine sehr unangenehme Eigenschaft des Stahles ist für Münzstempel das Setzen, d. i. dass sich die Stempel nach längerm Gebrauche in der Mitte einsenken, ohne Sprünge zu erhalten, wodurch sie gänzlich unbrauchbar werden, weil sich das Gepräge nicht mehr ausdrückt. Die Ursache dieser Eigenschaft liegt darin, dass die Stahlmasse im Innern nicht ganz hart wird, sondern einen weichen Kern behält, was sich gezeigt hat, als man solche Stempel auseinander schlug. Einen wesentlichen Einfluss auf die Güte und Haltbarkeit der Münzstempel hat auch bei der Fabrikation die Art des wiederholten Ausglühens und die Methode des Einsetzens und des Härtens, welche nicht für jede Stahlsorte dieselbe sein darf, sondern sich nach den Eigenthümlichkeiten derselben richten muss, wozu viele Erfahrung und grosse Vorsicht nöthig ist. Als eigenthümliche Erscheinung bei gehärteten Stempeln werden noch Fälle angeführt, dass Stempel, welche beim Härten vollkommen ausgehalten hatten und keine Spur eines Sprunges zeigten, nach 3 bis 4 Tagen plötzlich mit lautem Knall und solcher Gewalt in zwei Theile zersprangen, dass in einem Falle ein Arbeiter lebensgefährlich verletzt wurde und in dem andern Falle das eine Stück zum Fenster hinaus über eine breite Strasse flog und das andere im Zimmer den Ofen einschlug. Es ist dies gewiss ein Beweis von der gewaltsamen Veränderung des Aggregatzustandes der Stahlmasse durch plötzliches Abkühlen im Wasser und der Spannung, welche die Moleküle unter sich noch behalten können. Zur Beurtheilung der Dauer und Haltbarkeit der Stempel theilt der Verf. mit, wie viele Stücke von jeder Münzsorte im Jahre 1876 mit einem Paar Stempel im Durchschnitt geprägt wurden:

---

1) F. X. von Haindl, Bayer. Industrie- und Gewerbebl. 1877 p. 124; Dingl. Journ. CCXXIV p. 652.

Gold	20 Mark	45,300	Stück
	10 „	39,200	„
Silber	5 „	470,000	„
	2 „	113,700	„
	1 „	54,750	„
	50 Pfennig	54,200	„
	20 „	35,500	„
Nickel	10 „	29,800	„
	5 „	36,300	„
Kupfer	2 „	34,400	„
	1 „	39,300	„

E. Reichardt[1]) (in Jena) fand für das spec. Gew. verschiedener deutscher Einmarkstücke 9,60; 9,625; 10,3. Ein Stück, 5,222 Gr. wiegend, ergab dem stud. chem. Neumeyer bei der Analyse in 100 Thln.

Silber . . .	89,188
Kupfer . . .	9,887
Wismuth . .	0,651[2])
unlösl. Rückstand	0,253
	99,979

Ein 20-Pfennigstück, von Kröger untersucht:

Silber . . .	88,95
Kupfer . . .	9,60
Wismuth . .	0,58[2])
Eisen	0,19
	99,32

E. Priwoznik[3]) (in Wien) beschreibt das Bronziren von kupfernen Medaillen. Das Bronziren von Medaillen besteht bekanntlich in der Bildung eines äusserst dünnen, glänzenden, braunen Ueberzuges durch eine kochende Lösung von Grünspan und Salmiak. Man bringt 35 Grm. krystallisirten Grünspan und 17,5 Grm. Salmiak in 7,2 Liter kochendes Wasser. Wenn man die beiden Salze gleichzeitig einträgt, wie es gewöhnlich geschieht, so findet keine Abscheidung von Kupferoxyd statt; dies geschieht nur, sobald kochendes Wasser auf Grünspan allein einwirkt, und lässt sich durch Zusetzen von Salmiak stets verhindern. Die Angabe von C. Bischoff[4]), nach welcher die Abscheidung von Kupferoxyd bei Zusatz von Salmiak schneller und vollständiger erfolgen soll, steht damit im Widerspruche und ist als irrthümlich zu bezeichnen. Es bildet sich ein blassgrüner Niederschlag, welcher seiner feinen Vertheilung wegen leicht durch das Filter gehen

1) E. Reichardt, Arch. der Pharm. 1877 VIII 1. Heft p. 48.

2) Der Wismuthbestimmung scheint ein Irrthum zu Grunde zu liegen. 3 20-Pfennigstücke, eins davon in München, ein anderes in Berlin und das dritte in Stuttgart geprägt, ergaben keine Spur von Wismuth. D. Redakt.

3) E. Priwoznik, Dingl. Journ. CCXXIV p. 213; Bayer. Industrie- u. Gewerbebl. 1877 p. 202.

4) C. Bischof, Das Kupfer und seine Legirungen (Berlin 1865. Jul. Springer), p. 115.

oder dasselbe bald verstopfen würde. Man kocht daher die Flüssigkeit so lange, bis sie auf das Volum von ungefähr 1400 Cubikcentim. eingedampft ist, und schäumt mittelst eines hölzernen Spatels fleissig ab. Nun werden 490 Grm. Weinessig zugesetzt, neuerdings etwa 5 Minuten gekocht und hierauf von dem nunmehr ziemlich cohärenten Niederschlag abfiltrirt. Nach dem Auswaschen desselben mit heissem Wasser wird das Filtrat durch weiteres Verdünnen auf das Volum von 5700 Cubikcentim. gebracht, so dass es nur 0,06 Proc. Kupfer enthält und sich in jeder Hinsicht zur Bronzirung von Medaillen gut eignet.

Die mittelst Flusssand, Quarzpulver und kupfernen Drahtbürsten sorgfältig gescheuerten und mit dem letzten Prägestoss (Glanzstoss) versehenen Medaillen, die mittlerweile in Weingeist gelegt wurden, gelangen nun, ohne abgetrocknet zu werden, zur Bronzirung. Zu diesem Zwecke bringt man die in der angeführten Art bereitete, ganz klare Lösung in einer kupfernen Pfanne zum Kochen, entfernt den etwa neuerdings gebildeten Schaum und taucht 10 bis 15 Stück von den aus hammergarem Kupfer geprägten Medaillen mit Hilfe eines kupfernen Drahtsiebes unter fortwährendem Schwenken so lange in dieselbe ein bis sie die gewünschte Färbung erhalten haben. Nach dieser Operation werden die bronzirten Stücke zuerst in warmem, dann in kaltem Wasser abgespült, mit weicher Leinwand und Rehleder abgetrocknet und hierauf auf eine 7 Millim. dicke und mässig erhitzte Eisenplatte gelegt, wobei der Farbenton etwas nachdunkelt. Man hält die Flüssigkeit für erschöpft, wenn noch 2, zuweilen auch 3 ebenso grosse Partien von Medaillen in derselben bronzirt wurden. Es lässt sich im Allgemeinen nicht genau angeben, wie lange die Medaillen in der Lösung belassen werden sollen; bei grösseren Stücken dauert es länger als bei kleineren, bei mittelgrossen Stücken währt es ungefähr 3 Minuten, bis die Färbung vollendet ist. Daher empfiehlt es sich, nur Medaillen von gleicher Grösse in derselben Pfanne gleichzeitig zu bronziren. Diese Bereitungsart der Bronzirungsflüssigkeit hat sich bei der Erzeugung von Medaillen im Kleinen hinreichend bewährt. Zeitraubend, des andauernden Kochens wegen, bietet sie nur Schwierigkeiten bei der Herstellung von bronzirten Medaillen im grossen Maassstabe, was sich allerdings seltener, nur bei besonderen Gelegenheiten ereignet, wie anlässig der Wiener Weltausstellung von 1873, wo nicht weniger als 16,822 Stück im Medaillenwerk des k. k. Hauptmünzamtes in Wien geprägt und bronzirt worden sind.

Die Angabe Prechtl's[1]), dass die Bronzirung langsamer erfolgt, je mehr man die Auflösung mit Wasser verdünnt, und dass dann der Erfolg eher zu erreichen ist, fand der Verf. bis zu einer gewissen Grenze der Verdünnung bestätigt; allein in keinem Falle war, wie derselbe weiter anführt, bei Anwendung einer weniger verdünnten Lösung das Kupfer mit einem weissen Pulver überzogen. Ist die Lösung nicht hin-

1) Prechtl, Technologische Encyklopädie, Bd. III p. 170. Stuttgart 1831.

reichend verdünnt, oder verbleiben die Stücke zu lange in derselben, so erscheinen sie matt, und der gebildete Ueberzug, welcher eine mehr gelbe oder röthlichgelbe Färbung besitzt, lässt sich mit einem Tuchlappen leicht abreiben. Bezüglich des Verdünnungsgrades der Flüssigkeit, von welchem das Gelingen der Operation vorzugsweise abhängt, wird in den oben citirten Beschreibungen nur ganz allgemein angeführt, Wasser in so grosser Menge zuzusetzen, bis die Flüssigkeit einen schwachen Metallgeschmack behält. Es wird ferner empfohlen, die siedende Lösung über die zu bronzirenden Gegenstände zu giessen, während es beim Bronziren von Medaillen doch zweckmässiger ist, sie einzutauchen. Bei Gegenwart von freier Schwefelsäure oder Salzsäure, mit welchen der käufliche Essig noch zuweilen verfälscht wird, gelingt das Bronziren nicht, weil der bronzeartige Ueberzug in diesen Säuren leicht löslich ist. Man hat sich daher vor der Anwendung des Essigs von der Abwesenheit dieser Verfälschungsmittel zu überzeugen. Der grösseren Reinheit wegen wird daher mit Vorliebe Weinessig angewendet, sobald er noch keine Trübung zeigt, die bekanntlich beim längeren Stehen desselben immer eintritt. Um den letzterwähnten Unzukömmlichkeiten zu begegnen, hat der Verf. auch in Lösungen bronzirt, die mit entsprechend verdünnter Essigsäure bereitet waren. Sie zeichnet sich vor dem Weinessig durch Haltbarkeit und durch gänzliche Abwesenheit von nachtheilig wirkenden Substanzen aus und liefert ebenso schöne Färbungen wie dieser.

Der Arbeitsraum, in welchem das Bronziren vorgenommen wird, ist frei zu halten von Staub und sauren Dämpfen, weil diese zur Bildung von Flecken auf den bronzirten Stücken Veranlassung geben. Das beim Bronziren verwendete Kupfergefäss wird nach jeder Operation gut gereinigt und sorgfältig blank erhalten. Bei der Bereitung der Flüssigkeit ist destillirtes Wasser dem gewöhnlichen vorzuziehen. Wenn man aber auf letzteres angewiesen ist, so unterlasse man nicht, es vorher zu filtriren. Ueberhaupt ist bei allen hier vorkommenden Verrichtungen mit der grössten Reinlichkeit und Sorgfalt vorzugehen. Wenn eine Bronzirung misslingt, so sind die Medaillen neuerdings zu glühen, zu bürsten, feinzuprägen und hierauf abermals zu bronziren.

Der chemische Vorgang dieses offenbar nur auf empirischem Wege gefundenen Verfahrens ist unbekannt, weshalb der Verf. sich zu der im Folgenden mitgetheilten Untersuchung veranlasst fand, um mit Sicherheit diese sonst schwierige Operation vornehmen zu können und von zufälligen Umständen unabhängig zu sein. Mit Essigsäure oder mit Salmiaklösung kurze Zeit gekocht, erleidet blankes Kupfer keine Veränderung. Die Einwirkung beginnt erst, wenn die Berührung länger andauert. Beim Kochen mit einer Lösung von Grünspan nimmt es blos schwache Anlauffarben an, also nicht jene satte, braune Färbung, die an einer gut bronzirten Medaille beansprucht wird. Hieraus geht hervor, dass keiner von den letztgenannten Körpern für sich allein Kupfer bronzirt. Der blassgrüne Niederschlag, welcher bei der Einwirkung von Grünspan

auf Salmiak entsteht, ist ein Hydrat des Kupferoxychlorids $3\,CuO, CuCl_2$. Neben Kupferoxychlorid entstehen essigsaures Ammon und freie Essigsäure. Ersteres ist es auch, welches bei der oben beschriebenen Bereitungsart der Bronzirungsflüssigkeit gebildet wird. Indem sich dasselbe bei Zusatz von Weinessig theilweise wieder auflöst, ertheilt es der Flüssigkeit die Beschaffenheit, dem Kupfer jenen eigenthümlichen Farbenton zu verleihen, welcher bisher den Anforderungen des guten Geschmacks für den gedachten Zweck allein entsprochen hat. Auch als der Niederschlag von der Flüssigkeit abfiltrirt und neuerdings mit Essigsäure behandelt wurde, erhielt man eine Lösung, die sich bei hinreichender Verdünnung geeignet erwies, blankes Kupfer zu bronziren. Diese Lösungen verdanken also die Eigenschaft, Kupfer zu färben, lediglich der Bildung des Kupferoxychlorids.

Das dem Atakamit entsprechende Hydrat des Kupferoxychlorids kommt als Braunschweigergrün im Handel vor und wird, da es dem Sonnenlicht widersteht, als Oelfarbe angewendet. Die mit Braunschweigergrün angestellten Versuche zum Bronziren von Kupfer haben, wie vorauszusehen war, ein günstiges Resultat ergeben und zu einer zweiten Bereitungsweise der Bronzirungsflüssigkeit geführt; sie besteht in Folgendem: Man löst 17 Grm. Braunschweigergrün in 110 Cubikcentim. 60procentiger Essigsäure unter Erwärmen auf. Sobald der grösste Theil der überschüssigen Essigsäure verjagt ist und sich an der Oberfläche Kryställchen von Grünspan zeigen, wird die Lösung mit 4300 Cubikcentim. Wasser verdünnt, dann mit 12,7 Grm. Salmiak versetzt und vom ungelöst bleibenden Theile abfiltrirt. Das Filtrat trübt sich beim Kochen nicht und enthält 0,118 Proc., also nahezu doppelt so viel Kupfer gelöst, als die nach der zuerst angeführten Methode bereitete Flüssigkeit — ein Umstand, der übrigens auf die mit dieser Lösung erzielten Färbungen ohne schädlichen Einfluss war. Die so erhaltene Flüssigkeitsmenge hat zum Bronziren von 30 Stück Medaillen von mittlerer Grösse ausgereicht.

Diese Bereitungsart des Bronzebades erweist sich billiger als die andere und bietet den Vortheil, dass das zeitraubende Eindampfen und Abschäumen wegfällt, was die Erzeugung der Bronzemedaillen im grossen Maassstabe so sehr verzögert. Verf. ist darüber nicht im Zweifel, dass diese Methode der Bereitung der Bronzeflüssigkeit dem alten Verfahren nicht nachsteht, an Einfachheit und Raschheit der Ausführung aber dasselbe weit übertrifft. Nichts desto weniger nimmt derselbe vorläufig noch Anstand, diese Methode dem Praktiker zu empfehlen. Es sind zuvor noch einige Fragen zu erledigen, welche für die praktische Anwendung von wesentlicher Bedeutung sind. Die Färbung der bronzirten Medaillen rührt, wie aus nachfolgenden Reaktionen hervorgeht, hauptsächlich von Kupferoxydul her. Benetzt man eine solche mit verdünnter Schwefelsäure, so wird die benetzte Stelle schwarz — ein Verhalten, welches dem Kupferoxydul zukommt, indem es in Kupfer und Kupferoxyd zersetzt wird. Erhitzt man eine Probe des aus einer alkalischen Kupfer-

lösung mittelst Traubenzucker gefällten und getrockneten Kupferoxyduls auf einem Porcellandeckel über der kleinsten Flamme eines Gasbrenners, so färbt es sich braun und endlich schwarz, indem es in Kupferoxyd übergeht. Es verhält sich somit ebenso wie die bronzirten Medaillen auf der erhitzten Eisenplatte, woraus hervorgeht, dass letztere mit Kupferoxydul bedeckt sind. Endlich gibt auch der matte Ueberzug, welcher sich an der inneren Seite der zum Bronziren verwendeten kupfernen Pfannen bildet, und der offenbar mit dem auf den bronzirten Medaillen befindlichen Ueberzug identisch ist, die Reaktionen des Kupferoxyduls. Die Angabe Bischoff's, nach welcher die Färbung auf den bronzirten Medaillen von Kupferoxyd herrühren soll, ist daher im dargelegten Sinne zu vervollständigen.

Wenn man bronzirte, längere Zeit in Schaukästen aufbewahrte Medaillen aufmerksam besieht, so findet man die dem Licht zugekehrte Seite derselben merklich dunkler als die von demselben abgewendete Seite. Es fand also noch ein Nachdunkeln am Lichte statt, auf das der Verf. bereits früher[1]) hingewiesen hat. Die nachgedunkelten Stücke erlangen auffallender Weise ihre ursprüngliche Färbung wieder, wenn sie im Luftbad auf 130° erwärmt werden. Da nun Kupferplatten, welche mit Kupferchlorid präparirt, also mit einer dünnen Schicht von Kupferchlorür überzogen wurden, dieselbe Erscheinung, nur in weit höherem Grade zeigen, so ist die Annahme gerechtfertigt, dass sich beim Bronziren neben Kupferoxydul auch Spuren von Kupferchlorür auf das Kupfer niederschlagen, welches dann die Lichtwirkung veranlasst.

Zur Erzeugung von Medaillen wird Kupfer allein, wie es im Handel vorkommt, verwendet. Die Kupfersorten des Handels verhalten sich verschieden gegen die zum Bronziren verwendete Lösung und sind zur Erzeugung von Medaillen nicht immer verwendbar, wenn sie sich auch hämmern und prägen lassen. Manche von ihnen nehmen im Bronzebad statt der gewünschten braunen, eine viel dunklere, ja selbst schwärzliche Färbung an. Dies geschieht, wenn das Kupfer durch fremde Metalle u. dergl. erheblich verunreinigt ist, während chemisch reines Kupfer immer nur ganz lichtbraune und ins Gelbe gehende Färbungen annimmt. In solchen Fällen hilft man sich durch Zusammenschmelzen von unreinen mit reinen Kupfersorten, um Mischungen zu erhalten, welche durch Bronziren die gewünschte braune Färbung erlangen. Es ist bisher noch nicht gelungen, durch Zusätze zum Bronzebade die Nüance der Färbung beliebig zu ändern. Nur die lichten Farbentöne bei reinen Kupfersorten werden dunkler, wenn man der Bronzeflüssigkeit einige Tropfen möglichst neutrales Platinchlorid zusetzt. Es wird dann neben Kupferoxydul auch metallisches Platin in geringer Menge auf die Medaillen niedergeschlagen, wodurch die helle, von Kupferoxydul herrührende Farbe

1) Vergl. Jahresbericht 1876 p. 194.

von der stahlähnlichen des mitgefällten Platins zu einem angenehmen dunklen Ton nüancirt wird.

Das vorstehend beschriebene Verfahren der Bronzirung wurde schliesslich auch auf die nachstehenden 3 Legirungen angewendet:

(α)			(β)			(γ)		
Kupfer	97	Proc.	Kupfer	80	Proc.	Kupfer	89	Proc.
Zink	2	"	Mangan	19	"	Mangan	10	"
Zinn	1	"	Eisen, Kohle, Schwefel, Kiesel	1	"	Eisen, Kohle, Schwefel, Kiesel	1	"

Es gab auch bei diesen das gewünschte Resultat.

Literatur.

1) F. Virneisel, Deutsche Münzreform und die Edelmetallbewegung während des Jahres 1871—75. Würzburg 1877. A. Stuber.

Kupfer.

E. Münster[1]) veröffentlichte sehr beachtenswerthe Arbeiten über Stein und Lech. Das Hüttenprodukt, welches man Stein nennt, spielt als Concentrations- und als Ansammlungsmittel bei mehreren metallurgischen Processen bekanntlich eine nicht unbedeutende Rolle. Ausser dem Schwefel als wesentlichem Bestandtheil, der dem Produkt seinen Charakter gibt, enthält es im Allgemeinen Kupfer, Blei, Eisen, Nickel als die hauptsächlichen, Kobalt (Mangan), Zink, Silber, Antimon, Arsen als untergeordnete Metalle. Ungeachtet der Stein schon oft Gegenstand von Untersuchungen gewesen ist, hat man doch bis jetzt noch keine genügende Erklärung über dessen Zusammensetzung geben können. Grund davon ist, dass der Schwefel, wie die chemischen Analysen zeigen, in vielen Steinen in nicht genügender Menge auftritt, um mit Kupfer Halbsulfuret und zugleich mit den übrigen Metallen Eisen, Nickel, Blei u. s. w. Sulfurete zu bilden. Bredberg, der diese Thatsache zuerst beobachtete, nahm an, dass Eisen, Blei und Zink im Stein sowohl als Sulfurete FeS, PbS und ZnS, als auch als Subsulfurete Fe_2S, Pb_2S und Zn_2S auftreten können, und dass Sulfurete und Subsulfurete sogenannte Sulfosalze bilden. Er unterscheidet 3 Classen von Steinen

1) $nR_2S + RS$,
2) $R_2S + RS$,
3) $R_2S + nRS$.

1) E. Münster, Nyt Magazin for Naturvidenskaberne 1876 p. 239; Berg- und hüttenm. Zeit. 1877 Nr. 23 p. 195; 25 p. 210; 26 p. 219 (in kurzer Notiz Dingl. Journ. CCXXV p. 513).

Als Beweis für die Existenz von Subsulfureten führt Verf. Arfvedson's Versuche an, der mit Wasserstoff wasserfreies schwefelsaures Eisenoxydul reducirte, wobei Fe_2S entstanden sein soll, sowie seinen eigenen Versuch, wonach er durch Zusammenschmelzen von 25 Theilen Bleiglanzpulver mit 21 Theilen Kornblei Pb_2S erhalten hat. Rammelsberg sieht die Steine, da sämmtliche elektropositive Schwefelmetalle isomorph sind, als isomorphe Mischungen von Schwefelmetallen an, und hält es nicht für unwahrscheinlich, dass ausser Cu_2S auch andere Halbsulfurete, die man im Stein voraussetzen kann, mit den Sulfureten isomorph sind. Diese Auffassungen sind natürlich auf die Voraussetzung gegründet, dass Steine homogene chemische Körper sind, obgleich man beobachtet hat, dass Blei und Kupfer als Metalle mechanisch den Steinen beigemengt sein können.

Dass diese Voraussetzung vielleicht nur ausnahmsweise richtig ist, sucht Münster durch Folgendes zu beweisen. Schlägt man ein Stück Stein entzwei, so zeigt der Bruch, mit Ausnahme etwaiger Blasenräume oder einzelner Sprünge mit bunt angelaufenen Seitenflächen, keine Ungleichartigkeit der zusammenhängenden Masse in Bezug auf Farbe und Glanz. Stellt man sich dagegen auf dem Stein eine am besten glatt polirte Fläche durch feine Schleifung her, so wird man in den allerhäufigsten Fällen, wenn auch nicht gerade mit blossem Auge, so doch unter der Lupe ungleichartige Theile bemerken. Münster hat nun auf diese Weise 47 verschiedene Kupfer- und Nickelsteine einer Ocularuntersuchung unterzogen. Wir theilen daraus folgende Beispiele mit:

a) Reicher Rohstein von Röros. Farbe bronzegelb. Bruch feinkörnig, ziemlich oxydirt auf der Oberfläche, sowie auch im Innern, das voll von grossen Blasenräumen ist, die theilweise aber nur sparsam mit nun oxydirtem Cu besetzt sind. Das geschliffene Stück, das von dem dichtesten Theil war, zeigte weisse metallisch glänzende Körner von ca. 0,1 Millim. Durchschnitt. Ausserdem war die übrige Masse nicht gleichartig, da man hellere und dunklere bronzegelbe Partien unterscheiden konnte.

b) Spurstein von Röros. Farbe graulich kupferroth. Bruch ziemlich eben. Schliff, ein kupferoxydulfarbener Grund mit unregelmässigen Kupferkörnern und mit theils nadelförmigen, theils fadenartigen, theils unregelmässig geformten bis 1 Millim. langen ausgeschiedenen Eisenpartikeln, doch nur wenig.

c) Rohstein von Ringeriges Nikkelvaerk (1860). Farbe dunkel bronzegelb. Bruch etwas krystallinisch, voll von Blasenräumen. Schliff, ausgeschiedenes weisses Metall, theils als einzelne Körner, theils als in Reihen liegende Körner, theils als federartige Partikel.

d) Concentrationsstein von Ringeriges Nikkelverk. Farbe zwischen bronzegelb und speisgelb mit röthlichem Schimmer. Bruch eben. Einzelne kleine Blasen. Schliff, viel ausgeschiedenes weisses Metall, hauptsächlich in Nadelform. Eine einzelne, vollkommen rechtlienige Nadel hatte bei einer Dicke von 0,1 Millim. eine Länge von 9 Millim.

Aus diesen optisch-mechanischen Untersuchungen geht hervor, dass man selten einen Stein findet, an dem man mit bewaffnetem Auge nicht ungleichartige Theile unterscheiden könnte. Von den untersuchten 47 Handstücken waren es nur zwei, deren geschliffene Flächen sich als homogen erwiesen. Bei allen anderen fand man ohne Ausnahme ein

oder auch zwei Metalle in grösserer oder kleinerer Menge ausgeschieden, und man kann mit ziemlicher Sicherheit vermuthen, dass dies metallisches Eisen, Nickel, Kupfer und Blei ist. Bei fünf Probestücken konnte man auch verschiedenartige Theile beobachten, die nicht metallisch waren. In einem Kupferrohstein, der über 20 Proc. Cu enthielt, waren ausser dem weissen Metalle bronzegelbe und dunklere Partien zu bemerken; in einem anderen, der 33,2 Proc. Cu enthielt, rein bronzefarbene und dunkelröthlich bronzegelbe Theile. Zwei Nickelsteine zeigten ausser weissem Metall eine messinggelbe und eine dunkelfarbige Partie, während bei einem Bleisteine ausser metallischem Blei bronzegelbe und dunkelfarbige Theile beobachtet wurden. Man kann mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen, dass die dunkleren Partien bei allen fünf Nummern kupferreiche Verbindungen sind und dass die bronzegelben wesentlich aus Schwefeleisen, die messinggelben aus Schwefelnickel bestehen. Es ist eine Eigenthümlichkeit der Steine, dass sie mehr oder minder paramagnetisch sind; man kann sich leicht davon überzeugen, wenn man einen Magneten auf gepulverten Stein wirken lässt, wobei ein grösserer oder kleinerer Theil vom Magneten angezogen wird. Da diese Eigenschaft bei den Steinen ganz allgemein ist, und eine grosse Bedeutung hinsichtlich der Zusammensetzung der Steine hat, so erschien es wichtig, dies genauer zu untersuchen.

Zu dem Zwecke ist es von Interesse, die Grösse der paramagnetischen Kraft bei den verschiedenen Steinen zu wissen. Da es schwierig war, für eine ganze Versuchsreihe dem festen Steine bestimmte Formen, wie die eines Cylinders, Parallelepipedums etc. zu geben, so wurden die Steine hierzu in Pulverform angewendet, wobei, wie es schien, die magnetische Polarität, die möglicherweise im Hüttenprodukt vorhanden sein konnte, ohne jeden Einfluss blieb. In Ermangelung einer Coulomb'schen Torsionswaage wurde eine gewöhnliche chemische Waage angewandt, die $^1/_2$ mg. noch deutlich markirte. An derselben wurde folgende Vorrichtung angebracht: An der linken Seite des Wagekastens unmittelbar am Boden schnitt man eine Oeffnung von der Grösse, dass ein Stabmagnet durch dieselbe ins Innere eingeschoben werden konnte, so dass seine Achse lothrecht unter dem Waagebalken zu liegen kam. Der benutzte Magnet war 235 Millim. lang, 30,9 Millim. breit, 11,8 Millim. dick. Ausserhalb und seitwärts der Waage war für den Magneten eine horizontale Unterlage angebracht, die mit dem Boden des Waagekastens in demselben Niveau lag, so dass der Magnet theils auf dem Boden der Waage, theils auf dieser aussen angebrachten Bank zu liegen kam. Zur Aufnahme des Pulvers diente eine kleine Porcellanschale von 20 Millim. Durchmesser und 7 Millim. Höhe, die ganz mit ersterem gefüllt und so auf die Waageschale gestellt wurde, dass die glattgestrichene Oberfläche des Steinpulvers nach dem Augenmaass horizontal erschien. Damit die kleine Schale stets auf derselben Stelle der Waageschale zu stehen kam, war in deren Mitte mit etwas Wachs ein Glimmerplättchen festgeheftet, nachdem man zuvor auf demselben mit Siegellack einen Abdruck

von dem untersten Theil der Porcellanschale genommen hatte. In diese Vertiefung wurde bei allen Versuchen die Porcellanschale gesetzt. Damit der Magnet stets dieselbe Lage einnahm, wurde sein Umriss mit feinen Strichen auf der Unterlage markirt. Seine Stellung wurde so gewählt, dass der Mittelpunkt seiner Endfläche lothrecht unter dem Mittelpunkte der Waageschale lag. Stand die Waage im Gleichgewicht, so war die Oberfläche des Magneten ungefähr 12 Millim. von dem niedrigsten Theile des Pulvers und 17,75 Millim. von dem obersten Theile desselben entfernt. Da, wenn der Magnet an seinem Platze lag, kein Eisen in seiner unmittelbaren Nähe war, so gab die Waage denselben Ausschlag, ob der Magnet da war oder nicht. Derselbe wurde stets so gelegt, dass sein Nordpol unter der Waageschale lag. Da es sich zeigte, dass die Wirkung des Magneten etwas verschieden war, je nachdem die eine oder die andere Breitseite desselben nach oben lag, wurden jedesmal zwei Wägungen des Pulvers unter dem Einflusse des Magneten vorgenommen, eine mit der einen Breitseite, die zweite mit der anderen nach Oben. Die Versuche wurden nun so angestellt: Die auf oben angegebene Art gefüllte Porcellanschale, nachdem man sie mit einem dünnen Glimmerblatte bedeckt hatte, wurde erst für sich gewogen, wobei man die für den Magneten bestimmte Oeffnung mit einem gutschliessenden Kork geschlossen hatte. Darauf wurde die doppelte Wägung unter Einfluss des Magneten vorgenommen. Das Mittel des Resultates dieser beiden letzten Wägungen, minus dem der ersten Wägung, gab eine grössere oder kleinere Zahl, je nachdem das Pulver mehr paramagnetisch war. Da nun aber diese Differenz, je stärker der angewandte Magnet ist, auch um so grösser wird, da ferner zu diesen Versuchen das gleiche Volumen, nicht das gleiche absolute Gewicht der verschiedenen Steine genommen werden musste, so wurde, um den erhaltenen Resultaten eine allgemeine, von dem angewandten Apparate unabhängige Form zu geben,

1) der oben angeführte Versuch mit gepulvertem reinen Eisen ausgeführt und die gefundene Differenz der Gewichte = 100 gesetzt;

2) die erhaltenen Zahlen auf dasselbe absolute Gewicht reducirt.

Das absolute Gewicht eines angewandten Steinpulvers war 2,6933 Grm. Unter Einfluss des Magneten wog es mit der einen Breitseite nach oben 2,7148 Grm., mit der anderen 2,7158, also im Mittel 2,7153 Grm. Die Differenz = 0,022 Grm. Absolutes Gewicht des Eisenpulvers = 2,4508 Grm. Sein Gewicht unter Einfluss des Magnets im Mittel = 2,5608; die Differenz = 0,1100 Grm. Bei Anwendung von 2,6933 Grm., dem Gewichte des Steines, Eisenpulver würde die Differenz der Gewichte, die man kurzweg den Paramagnetismus nennen kann, 0,1208 betragen nach der Gleichung

$$1,4508 : 2,6933 = 0.11 : x.$$

Setzt man nun den Paramagnetismus 0,1208 des Eisens = 100, so ist der des Steines = 18,2 nach der Gleichung

$$0,1208 : 0,022 = 100 : x.$$

Auf diese Weise wurde der Paramagnetismus bei den 47 verschiedenen Steinen bestimmt und derselbe bei einem Steine, einem in einer Nase säulenförmig abgesonderten Rohstein von Falun = 0, bei Dünnstein, Krätzkupferstein, Spurstein und Bleistein von 0,21 bis 4,11, bei Rohstein, einer Probe Dünnstein, zwei Proben Bleistein und drei Proben Spurstein von 5,19 bis 19,9, bei Nickelrohstein, Concentrations- und Garstein von 22,26 bis 28,44, endlich bei einem Kongsberger Rohstein, der Sohle des Stichtiegels genommen, = 75,87 gefunden. Es konnte dabei constatirt werden, dass die Steine, die unter der Lupe das meiste ausgeschiedene weisse Metall zeigten, auch am meisten paramagnetisch waren.

Sollte die Annahme richtig sein, dass das Vorkommen von regulinischem Eisen und Nickel im Stein hauptsächlich den Paramagnetismus in demselben erzeugt, so müsste sich der pulverisirte Stein mit dem Magneten in zwei Theile trennen lassen, einen, der von dem Magneten angezogen, einen anderen, der nicht von demselben angezogen wird. Dies bestätigt sich; die verschiedenen Steinpulver lassen sich ziemlich vollständig auf diese Weise in zwei Theile theilen; einzelne sogar in drei: einen stark, einem wenig und einem nicht paramagnetischen Theil. Da nun aber durch Adhäsion der einzelnen Theile auch nicht paramagnetische Körnchen an den Magneten haften blieben, so wurde, um eine möglichst genaue Trennung zu bewirken, das Pulver nicht gar zu fein verrieben, mit dem am Magneten haften gebliebenen Theile dieselbe Operation zum Oefteren wiederholt und schliesslich der feine Staub von den paramagnetischen Partikeln durch Alkohol abgeschlemmt.

Auf diese Weise behandelte man zuerst den Kongsberger Rohstein, der einen Paramagnetismus von 75,87 gezeigt hatte. Es wurden nun vier chemische Analysen ausgeführt und zwar: 1) von dem ursprünglichen Pulver, S., 2) von dem mit den Magneten ausgezogenen, M., 3) von dem Pulver 2) durch Schlämmen mit Alkohol gereinigt, M_1 und 4) von dem Residuum R. Die Resultate waren folgende:

	S.	M.	M_1.	R.
Schwefel	17,85	5,59	2,19	32,84
Eisen .	73,33	86,34	90,87	57,57
Kobalt .	1,14	1,44	1,68	0,25
Nickel .	0,24	0,37	0,45	0,03
Kupfer .	2,95	1.95	1,56	3,55
Blei . .	0,23	0,16	0,16	0,32
Silber .	0,33	0,42	0,42	0,21
Schlacke	2,94	2,16	1,18	4,11
Summa	98,51	98,43	98,51	98,88

Man erhielt aus 40 Grm. Steinpulver 22,0140 Grm. M.
und 15,7849 Grm. R.
in Summa 37,7987 Grm.

Da also bei der Trennung des Steinpulvers mit dem Magneten grössere Verluste nicht zu vermeiden waren, so muss man von der Con-

trole abstehen, die sich eigentlich aus der Formel $\frac{M + R}{2} = S$ ergeben müsste. Bei der Zusammensetzung von R gehört zur Bildung von Halbsulfuret für Cu 0,9 S.

Zur Bildung von Sulfuret

für	Co + Ni	0,15 S.
„	Pb	0,05 „
„	Ag	0,03 „
zusammen		1,13 S.

Es bleiben also für Fe 31,71 S übrig, was ziemlich genau der Formel FeS entspricht. Dass in dem Steine zugleich mit diesem Sulfuret etwas einer niedrigeren Schwefeleisen-Verbindung vorkommen sollte, scheint, wenn man die Analysen von M und M_1 betrachtet, wo das Aequivalent-Verhältniss zwischen Schwefel und Eisen nach Abzug der für die übrigen Metalle erforderlichen Menge Schwefel wie 1 : 21,2 und 1 : 97,2 ist, nicht wahrscheinlich.

Wenn man die bei der Trennung mit dem Magneten entstandenen Verluste ausgleicht, so hat der Stein die Zusammensetzung:

Schwefelmetalle	50,84
Metalle . . .	46,18
Schlacke . . .	2,98

Dieser Stein war, wie schon bemerkt, von der Sohle des Stichtiegels entnommen; er hatte ein specifisches Gewicht 5,905. Ein von demselben Ausstich aber von oben genommenes Stück zeigte das specifische Gewicht 5,055. Das Pulver konnte mit dem Magneten nicht in verschiedene Theile geschieden werden. Sein Paramagnetismus war 17,08. Nach Abzug der für die übrigen Metalle nöthigen Antheile des Schwefels war das Verhältniss zwischen S und Fe wie 27,3 : 58,77 oder wie 13 : 28. Es war also nicht genügend S zur Bildung des Sulfuretes FeS vorhanden, musste demnach noch etwas metallisches Eisen zugegen sein.

Ein Nickelconcentrationsstein von Klefva, der ein specifisches Gewicht 6,073 zeigte, wurde auf dieselbe Weise mit dem Magnet behandelt. Von den 4 Theilen S, M, M_1 und R wurden Analysen ausgeführt, und berechnete sich danach die Zusammensetzung des Steines:

Schwefelmetalle	76,42
Metalle . . .	23,47
Schlacke . . .	0,11
	100,00

Und zwar enthielten:

	Die Schwefelmetalle in 100 Th.	Die Metalle in 100 Th.
Schwefel . .	25,03	—
Eisen . . .	3,92	14,07
Kobalt . . .	3,85	1,71
Nickel . . .	36,19	68,79
Kupfer . . .	31,01	15,43
	100,00	100,00

Ein Spurstein vom Kupferwerk Röros, dessen specifisches Gewicht 5,102 und dessen Paramagnetismus = 8,7 war, wurde derselben Behandlung unterworfen und wurden von 18,8363 Grm. 6,0018 Grm. mit dem Magneten ausgezogen, während 12,7793 Grm. als Rückstand verblieben. Der Verlust betrug also nur 0,293 Proc.

Die Analysen ergaben für

	S	M	R
Schwefel . .	22,21	21,84	22,68
Eisen . . .	19,73	25,28	18,09
Kobalt und Nickel .	0,69	0,98	0,50
Kupfer . . .	49,62	43,25	52,32
Unauflösliches	6,07	7,87	4,85
	98,32	98,72	98,44

Verf. bemerkt, dass die Trennung mittelst des Magneten weniger vollkommen zu bewerkstelligen war, wie bei anderen Steinen; dennoch bleibt die grosse Menge Kupfer in M, wie überhaupt die fast gleiche Zusammensetzung von M und R sehr auffällig. Der Stein, dessen schon oben Erwähnung gethan, dass sein Paramagnetismus = 0 war, hatte folgende Zusammensetzung:

Schwefel . . .	35,35
Eisen	59,8
Zink	0,16
Kobalt Nickel . .	0,19
Kupfer . . .	2,94
Schlacke . . .	1,58
	100,02

Nach Abzug der für die übrigen Metalle erforderlichen Quantität Schwefel bleibt für das Eisen 34,43 S, was das Sulfuret FeS ausmacht.

Ein Rohstein von Kaafjord, dessen Schliff keine ausgeschiedenen Metalle zeigte, hatte einen Paramagnetismus 12,6.

Die Analyse ergab:

S	Fe	Co	Ni	Cu	Rückstand
25,51	28,55	1,25	0,42	33,18	1,94

in Summa 98,85.

Das Eisen braucht 16,31, das Nickel und Kobalt 0,90 Schwefel zur Bildung des Sulfurets RS, und das Kupfer 8,37 Schwefel, um Cu_2S zu bilden. Also zusammen 25,58. Die Analyse ergibt 25,51 S; es kann daher kein Eisen metallisch ausgeschieden sein. Dagegen ist ein Rückstand von beinahe 10 Proc. vorhanden, der sich vor dem Glühen in hohem Grade paramagnetisch zeigte. Eine Analyse ergab, dass er aus Eisenoxyd und Eisenoxydul nebst etwas Kieselsäure bestand. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass das im Stein vorkommende Eisenoxydul den Paramagnetismus desselben bewirkt.

Es ist bisher noch nicht von dem Halbsulfuret des Eisens als Bestandtheil des Steines die Rede gewesen. Arfvedson stellte dasselbe

zuerst dar und hob zugleich die Eigenschaft hervor, dass es stark vom Magneten angezogen werde. Bei der Untersuchung des Rohsteins von Kongsberg (siehe oben), der so reich an metallischem Eisen war, schien es auffallend, dass metallisches Eisen neben Eisensulfuret bestehen könne, wenn Halbschwefeleisen oder überhaupt eine niedere Schwefelverbindung bei Glühhitze existirt. Es wurde daher Arfvedson's Versuch wiederholt, indem man entwässerten Eisenvitriol in einem Kugelrohr unter Ueberleiten von Wasserstoffgas erhitzte. Man erhielt bei wiederholten Versuchen stets zwei Produkte; das eine war einfach Schwefeleisen (FeS), das nicht von dem Magneten angezogen wurde und eine zusammengesinterte bronzefarbene Kruste bildete, das andere schwammförmiges Eisen. Man erhielt im Verhältniss zum Eisen stets sehr geringe Mengen FeS, im günstigsten Falle auf 6,4 Aequivalent Eisen und 1 Aequivalent FeS. Diese Resultate stimmen also durchaus nicht mit denen von Arfvedson überein.

Aus vorstehenden Versuchen zieht nun Münster folgende Schlüsse:

1) Das Hüttenprodukt „Stein" ist entgegengesetzt der gewöhnlichen Annahme eine ungleichartige Masse, gewöhnlich aus Schwefelmetallen, regulinischen Metallen und oxydischen Verbindungen bestehend.

2) Jeder dieser drei Hauptbestandtheile lässt sich wiederum mechanisch in verschiedene Theile trennen, deren Gegenwart man theils durchs Ansehen, theils auf andere Weise erkennen kann.

3) Der Stein zeigt sich in den meisten Fällen paramagnetisch, verursacht durch die eingemischten Metalle Eisen, Nickel und Kobalt oder durch eisenoxydulhaltige Substanzen.

4) Es kommt im Stein keine niedere Schwefelverbindung mit Eisen vor, als einfach Schwefeleisen, FeS, und lässt sich eine solche überhaupt nicht auf trocknem Wege darstellen.

Was das Halbsulfuret von Blei betrifft, so scheint dessen Gegenwart zweifelhaft; in seiner Metallurgie führt Percy[1]) beim Blei an, dass sich Blei und Schwefelblei in allen Verhältnissen zu einem augenscheinlich homogenen Fluidum zusammenschmelzen lassen, dass sich bei langsamem Abkühlen in ziemlich reines Blei und Schwefelblei scheidet. Man könne sonach nicht annehmen, dass Bleisubsulfuret im erstarrten Stein zugegen ist.

Die Meinung, dass niedrigere Sulfurete von Fe, Pb etc. als FeS, PbS etc. zugegen sind, kann daher nun nicht länger bestehen, und es müssen sich andere Anschauungen, wenigstens über das Vorkommen des metallischen Eisens geltend machen. Unter den tropfbar flüssigen Körpern gibt es welche, die sich in allen Verhältnissen zu einem homogenen Fluidum mischen lassen, wie beispielsweise Alkohol und Wasser; andere

1) J. Percy, Die Metallurgie des Bleies. Bearbeitet von C. Rammelsberg. Braunschweig 1872 p. 28.

kann man nur theilweise mischen, wie Wasser und Brom, und wiederum andere lassen sich nicht mit einander mischen wie Wasser und Oel. Etwas Aehnliches finde auch bei den Körpern statt, die erst in sehr hoher Temperatur flüssige Form annehmen können. So bilden mehrere der Metalle, Schwefelmetalle, Arsenmetalle nebst Oxyden und Silicaten vier Gruppen, von denen jede für sich im flüssigen Zustande sich miteinander zu mehr oder minder homogenen Massen mischen lassen; aber dagegen verhalten sich die verschiedenen Gruppen zu einander im Allgemeinen wie Brom und Wasser oder wie Wasser und Oel. Jede Gruppe für sich hat im weiteren Sinne eine Art Isomorphie, während die Gruppen zu einander dimorph auftreten. Wenn man Glieder dieser vier Gruppen in einem begrenzten Raum untereinander rührt, so scheiden sie sich darauf je nach ihrem spec. Gew. schichtenweise ab, und zwar kommen unter gewöhnlichen Verhältnissen zu unterst die Metalle, darauf die Arsenmetalle, dann die Schwefelmetalle und zu oberst die oxydhaltigen Schlacken. Möglicherweise können bei dieser Operation die Gruppen chemisch aufeinander reagiren, wobei sich ihre Zusammensetzung ändern dürfte. Wenn dieses Gruppirungsgesetz so zur Anwendung kommt, wie es in den Schmelzhütten geschieht, so ist es doch einigen Modificationen unterworfen. Die Temperatur ist gewöhnlich nicht so hoch, dass die Körper einen grossen Flüssigkeitsgrad annehmen, so dass etwas von der einen Gruppe mechanisch in der anderen eingeschlossen bleibt. Oder es ist bis zum Erstarren des Schmelzgutes nicht genügende Zeit vorhanden, dass eine vollständige Abscheidung hätte stattfinden können. Ferner stehen einzelne der Gruppen von einander nicht so fern, dass die eine in gewissem Grade etwas von der anderen auflösen könnte — wie Brom und Wasser — ohne dass dabei, wie es scheint, eine wirkliche chemische Verbindung entsteht. Das Auflösungsvermögen nimmt vermuthlich mit der Temperatur zu, und bei dann folgender Abkühlung scheidet sich vorzugsweise der Körper zuerst aus, der den höheren Schmelzpunkt hat. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass ein und dieselbe Krystallform bei Körpern, die zu verschiedenen Gruppen gehören, zu ihrer gegenseitigen Auflösung beitragen kann. Kupfer löst Kupferoxydul auf, Blei Schwefelblei und umgekehrt. Cu und Cu_2O krystallisiren und in regulären Octaëdern, Pb und PbS in Formen, die zum regulären System gehören, Blei in Octaëdern, Schwefelblei in Würfeln, aber auch in Octaëder oder Combinationen von Würfel und Octaëder.

Was nun besonders die Metalle und Sulfurete betrifft, so scheinen diese Gruppen ziemlich nahe zu einander zu stehen, und näher als Metalle und Oxyde. Die Schwefelmetalle haben in der Regel Metallglanz und einige von ihnen sind auch geschmeidig. Es ist daher ganz gut möglich, dass ein Metall von reinem Schwefelmetall und umgekehrt aufgelöst werde.

Dass sich dies wie angegeben verhält, ist kaum bestreitbar. Namentlich gilt dies von Schwefeleisen und Eisen, Schwefelblei und Blei, sowie

Schwefelnickel und Nickel. Wie sich Halbschwefelkupfer und Kupfer zu einander verhalten, ist bis jetzt wohl noch nicht aufgeklärt. Als das Wahrscheinlichste ist anzunehmen, dass die Aufnahme von Metall in Schwefelmetall der Auflösung eines Salzes in Wasser gleicht. Indem es als eine Thatsache zu betrachten ist, dass schmelzendes Schwefelmetall, das hauptsächlich Schwefeleisen enthält, metallisches Eisen auflöst, soll nun untersucht werden, welche Umstände in Betreff der Auflöslichkeit des Eisens in Schwefeleisen und dessen Ausscheiden aus demselben in Betracht kommen müssen.

Man muss annehmen, dass die Auflöslichkeit des Eisens begrenzt ist und überdies abhängig von der Temperatur des Schwefeleisens. Sie nimmt bei höherer Temperatur zu, bei niederer ab. Ist das Schwefeleisen bei einer gewissen Temperatur mit aufgelöstem Eisen gesättigt und nimmt dieselbe dann ab, so muss sich Eisen ausscheiden, wie dies gewöhnlich bei den Lösungen der Salze in Wasser geschieht. Bevor noch das Schwefeleisen vollständig erstarrt ist, hat sich das darin aufgelöste Eisen wieder vollständig abgeschieden. Das Eisen erscheint da im Stein als runde Körner oder als nadelförmige, zuweilen federförmige Krystalle.

Es ist oben schon von einem Rohstein von Kongsberg die Rede gewesen, der zusammengesetzt war aus:

50,84 Schwefelmetallen, hauptsächlich FeS
46,17 Metallen, hauptsächlich Fe
2,99 Schlacke.

Es kommen hierbei also auf 100 Thle. Schwefelmetall 85,80 Thle. Metall. Es fragt sich nun, ob diese bedeutende Menge Metall in dem Schwefelmetall gelöst gewesen sein konnte. Das Probestück war von der untersten Seite des Stichtiegels entnommen; ein anderes Stück, von demselben Abstich, aber von der obersten Seite des Stichtiegels enthielt auf 100 Thle. Schwefelmetalle und Schlacke 11,96 Thle. Metall. Das erste Stück war ca. 4 Centim. dick und zeigten mehrere von verschiedenen Stellen genommene Proben, dass trotz der geringen Dicke das spec. Gew. und der Metallgehalt ein sehr verschiedener war. Die obere Schicht hatte auf 100 Thle. Schwefelmetall und Schlacke 77,37 ausgeschiedenes Metall und ein spec. Gew. 5,871. Die unterste Schicht ergab resp. 95,32 Metall und ein spec. Gew. 6,01.

Es ist nicht anzunehmen, dass sich bei dem Schmelzprocess im Schachtofen Steine mit verschiedenem Gehalt an Metallen bilden könnten, und wenn dies auch wäre, so würde sich der geschmolzene Stein beim Ansammeln im Herd sowohl, als auch beim Abstechen in den Stichtiegel genügend mischen können, so dass es eine Unmöglichkeit ist, dass bei einem Niveauunterschied von 4 Centim. das spec. Gew. des vollkommen geschmolzenen Steines von 5,87 bis 6,01 verschieden sein kann. Es ist ferner nicht zu bedenken, dass, da Rohstein bei 1047° C., Schmiedeeisen bei 2250° C. schmilzt, der erwähnte Stein, der auf 100 Thle. Schwefelmetall 95,32 Thle. Eisen enthält, bei 1500—1600° C. flüssig werden

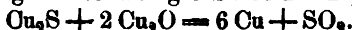
würde. Bei den Formen des Schachtofens dürfte wohl die Hitze den Schmelzpunkt des Roheisens erreichen, dagegen findet der geschmolzene Stein bis zu seinem Niedergange in den Herd Gelegenheit genug, sich bedeutend abzukühlen, so zwar, dass der Stein auf dem Grunde des Herdes am meisten an Wärme verloren hat. Es erscheint dabei höchst wahrscheinlich, dass ein so metallreicher Stein, wie der besagte, sich auf dem Boden des Herdes nicht mehr in vollkommen flüssigem Zustande halten kann, sondern dass daselbst schon eine Ausscheidung von Metall stattfinden muss. Dann aber dürfte die Mischung von festem Metall und flüssigem Schwefelmetall nicht mehr den genügenden Flüssigkeitsgrad besitzen, dass ein Abstechen derselben möglich wäre. Man sieht also, dass die Annahme, dass alles in dem erwähnten Rohstein eingeschlossene Eisen ursprünglich in dem Schwefelmetall aufgelöst war, welches es nun in fester Form umgibt, nicht stichhaltig sein kann. Man muss daher eine andere Erklärung für die grosse Anhäufung von Eisen suchen. Kühlt sich der in den Stichtiegel abgelassene Stein, der Metall aufgelöst enthält, ab, so scheidet sich das Metall aus. Dieses ist aber spec. schwerer, als das Schwefelmetall, in Folge dessen es in dem noch flüssigen Stein niedersinkt und sich auf dem Boden des Tiegels ansammelt.

In dem in Rede stehenden Stein erschien das ausgeschiedene Eisen unter der Lupe als kleine abgerundete Körner ohne sichtbare Krystallform, woraus zu schliessen ist, dass die Ausscheidung nicht in Ruhe stattgefunden hat, sondern schon während des Abstechens zum grössten Theile sich vollzog, wo die Masse in starker Bewegung und einer bedeutenden Abkühlung ausgesetzt ist. Das also auf dem Boden sich ansammelnde Metall war ausgeschieden aus den oberen Schichten im Tiegel, und da die Abkühlung ziemlich schnell von statten geht, so hatte das Metall nicht Zeit genug, sich vollständig unten abzusetzen, bis die ganze Masse erstarrt war. So war es erklärlich, dass eine Probe von der oberen Schicht noch 12 Thle. Schwefeleisen zeigt. Diese Auffassung, dass metallisches Eisen von Schwefeleisen gelöst und beim Sinken der Temperatur ausgeschieden wird, erklärt auch leicht die Bildung der Eisensauen im Herde. Wie schon erwähnt, erfährt der Stein schon im Heerde eine bedeutende Abkühlung und kann, wenn er verhältnissmässig Eisen gelöst enthält, dasselbe zum Theil schon daselbst absetzen. Dasselbe bleibt beim Abstechen zurück, sammelt sich immer mehr und mehr an, und füllt endlich den Herd derartig, dass der Ofen ausgeblasen werden muss. Diese Bildung von Eisensauen findet beim Rohschmelzen in Kongsberg statt, wo man arme silberhaltige Schliege unter Zusatz von Schwefelkies schmilzt, um das Silber in einem Steine anzusammeln; ferner auch beim Verschmelzen gerösteter schwefelhaltiger Erze und Hüttenprodukte, wie beim Roh- und Concentrationsschmelzen auf Ringeriges Nickelwerk und beim Sulzschmelzen auf Valun.

Münster bespricht endlich noch das Vorkommen von metallischem Kupfer im Kupferstein. Man findet es theils auf den äusseren Seiten

der abgehobenen Steinscheiben als kleine Warzen oder kurze Zacken, theils auf den inneren Seiten der blasenförmigen Höhlungen als feinen Draht oder Haar, als Kupferwolle oder Mooskupfer, theils auch als kleine unregelmässige Theilchen mitten in der Steinmasse. Oft zeigt sich bei diesem ausgeschiedenen Kupfer deutlich, dass es in einem beweglichen, um nicht zu sagen flüssigen Zustande war, nachdem der Stein schon erstarrt oder grösstentheils erstarrt war. Was speciell das in Drahtform vorkommende, in den Höhlungen sich findende Kupfer betrifft, so müssen die Höhlungen schon vorhanden gewesen sein, als sich das Kupfer gebildet hat, da es frei in erstere hineinragt. Schon Plattner und Percy haben die Ansicht ausgesprochen, dass das Kupfer durch eine gewisse Kraft aus dem Steine ausgepresst wird, zu derselben Zeit, als der Stein erstarrt. Dies drahtförmige Kupfer erscheint nicht in geradliniger Form wie eine Nadel, sondern mehr oder minder gebogen. Der Durchschnitt der Drähte erscheint kreisförmig und zwar ist er an der Wurzel stets grösser wie an der Spitze; längs der Aussenseite ziehen sich feine Furchen entlang. An der Spitze einzelner Drähte wurde ein dunkelfarbiger Ueberzug beobachtet, der mit Leichtigkeit absprang, vermuthlich ein wenig Schwefelmetall. Dass die Form durch krystallinische Kräfte entstanden sein sollte, scheint nicht denkbar, denn abgesehen von ihrer unregelmässigen Beschaffenheit wurde schon von Plattner beobachtet, dass auch bleihaltiges Kupfer in derselben Form sich in Steinen abscheidet, wonach Blei und Kupfer isomorph sein müssten, was schwerlich der Fall sein dürfte.

Dass das Kupfer im geschmolzenen Stein schon als Metall vorhanden, ist bei der grossen Verwandtschaft desselben zum Schwefel kaum möglich. Es ist daher wohl anzunehmen, dass es sich erst während des Erstarrens des Steines aus dem Schwefelkupfer und dem Sauerstoff der Luft bildet. Es ist bekannt, dass Schwefelkuper und Kupferoxydul sich unter Bildung von schwefliger Säure zu Kupfer reduciren:



$$Cu_2S + 2\,Cu_2O = 6\,Cu + SO_2.$$

Beim Abstechen des Steines aus dem Ofen findet ersterer genügend Gelegenheit, mit der atmosphärischen Luft zusammen zu kommen, um Kupferoxydul zu bilden. Während der Stein noch im geschmolzenen Zustande ist, wird das etwa entstandene metallische Kupfer immer wieder durch die vorhandenen Sulfurete geschwefelt werden. Ist der Stein aber im Erstarren oder hat er eine teigartige Consistenz angenommen, so findet diese Schwefelung nicht mehr statt, während die Reaktion zwischen Cu_2S und $2\,Cu_2O$ noch fortdauert. Die sich nun entwickelnde schweflige Säure findet aber Widerstand in dem erstarrten oder erstarrenden Steine, doch da sie eine bedeutende Spannkraft haben muss, so presst sie sich und das sich bildende Kupfer aus einer Oeffnung aus, die sie sich mit Gewalt erzwingt oder die theils vielleicht vorhanden war. Diese Oeffnung wird sich nun mehr und mehr erweitern, und so ist es erklärbar, dass dieses Drahtkupfer an seiner Wurzel einen grösseren Durchmesser hat, wie an seiner Spitze. Auffallend ist, dass diese

Ausscheidung des Kupfers bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes des Kupfers vorgehen muss, da der Stein einen niedrigeren Schmelzpunkt wie das Kupfer hat und ja schon im Erstarren sein soll. Der Verf. nimmt an, dass Kupfer und schweflige Säure unmittelbar nach der Reaktion, aber noch bevor sie sich von einander geschieden haben, eine Art Uebergangszustand annehmen und hierbei flüssig werden, besonders da die Temperatur nicht sehr unter dem Schmelzpunkte des Kupfers liegt. —

Stanislas Meunier[1]) führte Untersuchungen aus über in der Natur vorkommende Schwefelmetalle. Zahlreiche Versuche haben gezeigt dass die natürlichen Sulfide, mit passenden Metalllösungen zusammengebracht, deren Reduktion bewirken und das Metall im metallischen Zustande abscheiden. Bleiglanz z. B. vergoldet sich in einer Goldchloridlösung fast augenblicklich und bedeckt sich in einer Lösung von Silbernitrat mit metallischen Vegetationen. Auch Quecksilber wird unter analogen Bedingungen reducirt. Die beiden erstgenannten Reaktionen lassen sich durch folgende Gleichungen ausdrücken: $3 PbS + 2 AuCl_3 = 3 PbCl_2 + 2 Au + 3 S$ und $PbS + 2 AgNO_3 = Pb(NO_3)_2 + Ag_2 + S$. Alle Sulfide, welche der Verf. nach dieser Richtung untersucht hat (Pyrit, Schwefelkupfer, Zinkblende, Zinnober, Schwefelantimon, selbst Schwefelnatrium, welches sehr häufig in Mineralwässern vorkommt) bringen analoge metallische Abscheidungen hervor und man kann dieses Verhalten demnach als ein ganz allgemeines bezeichnen. Die unlöslichen Sulfide werden einfach in Form grösserer oder kleinerer Stücke in die Metalllösungen gebracht. Mit dem Schwefelnatrium musste man in folgender Weise verfahren. Eine Glasröhre von 15—20 Millim. Durchmesser und 1 Mtr. Länge wurde vertical gestellt, mit Wasser gefüllt und an beiden Enden mit Korkstöpseln verschlossen. Das untere Ende wurde dann in ein mit Wasser gefülltes Gefäss getaucht, darin geöffnet, eine gewisse Menge des alkalischen Sulfides von unten her in die Röhre eingeführt und dieselbe rasch wieder mit dem Stöpsel verschlossen. Sobald dies geschehen, entfernte man den oberen Stöpsel und brachte an seine Stelle eine mit einer verdünnten Lösung von Silbernitrat gefüllte Pipette, welche oben geschlossen war. Das Silbersalz diffundirte langsam in das Wasser hinein und gelangte allmälig zu dem Sulfide, so zu sagen Molekül zu Molekül. Nach weniger als 24 Stunden beobachtet man an der inneren Wand der Röhre in der Zone, wo die Berührung der beiden Salze stattgefunden hat, einen glänzenden Ring von Schwefelsilber und reichliche Mengen metallisches Silber. Die Quantität des letzteren vermehrt sich allmälig in Form der bekannten dendritischen Vegetation, welche sich auch in der Natur so häufig findet. Auch in anderer Form ausgeführt ergab dieser Versuch immer dasselbe

1) Stanislas Meunier, Compt. rend. LXXXIV p. 638; Monit. scientif. 1877 Mai p. 548; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 896; Chem. Centralbl. 1877 p. 358.

Resultat, z. B. indem man eine U-Röhre ganz mit Wasser füllte und dann den einen Schenkel derselben in eine Lösung von Schwefelnatrium, den anderen in eine Lösung von Silbernitrat tauchte. Gold- und Kupferlösungen gaben ähnliche Resultate. Diese Thatsachen haben ein gewisses geologisches Interesse, insofern sich dadurch gewisse mineralogische Associationen in metallführenden Gängen erklären. Gesetzt durch einen Gang von Bleiglanz filtrire Meerwasser, welches immer silberhaltig ist, so wird alles Silber durch das Sulfid angehalten und concentrirt. Bekanntlich kommt gediegenes Silber nicht selten mit Bleisalz zusammen vor, und eine Abscheidung desselben in der genannten Weise liegt ganz im Bereiche der Möglichkeit. Ferner ist es klar, dass Silber in so fein vertheiltem Zustande, wie es hierbei abgeschieden wird, jedenfalls sehr leicht unter geeigneten Umständen geschwefelt wird. Da in Erzgängen schwefelhaltige Gasausströmungen nicht selten sind, so erklärt sich dadurch das Entstehen von silberhaltigem Bleiglanz. Nach den oben gegebenen Gleichungen wird, während sich das metallische Silber abscheidet, der Schwefel frei; in der That gibt es gewisse Vorkommen von Bleiglanz, welche so reich an Schwefel sind, dass sie sich in Berührung mit einer Flamme entzünden. Am häufigsten wird aber wohl der Schwefel nicht lange im freien Zustande existiren. Entweder wird er in Folge seiner feinen Vertheilung fortgespült und dann oxydirt werden oder er verbindet sich in Folge genügend langer Berührung mit dem Silber.

A. Hauch[1]) schildert die Extraktion des Kupfers aus Malachiten mittelst saurer Eisenchlorürlösung[2]). Bei der Extraktion des Kupfers aus Malachiten in Deva (Siebenbürgen) wurde als Extraktionsmittel bisher Salzsäure angewendet. Obwohl diese von der Sodafabrik in Bocsko (Marmarosch) und Hermanstadt (Siebenbürgen) ziemlich billig bezogen wurde, so trat doch an den Verf. die Aufgabe heran, den Verbrauch an Salzsäure auf das Minimum zu beschränken. Das Mittel hierzu fand sich in jener Lauge, welche erhalten wird, wenn die salzsauren Extraktionslaugen mit metallischem Eisen behufs der Kupferfällung behandelt worden. Das Resultat der Zersetzung dieser Laugen mit Eisen war die Bildung von Eisenchlorür und Cementkupfer (Hunt- und Douglas-Process; siehe S. 152). Nun aber zersetzt eine entsprechend concentrirte Eisenchlorürlauge das kohlensaure Kupferoxyd in Eisenoxydhydrat, Kupferchlorür und Kupferchlorid; das Kupferchlorür ist aber in der so erfolgenden Lauge nicht löslich. Setzt

---

1) A. Hauch, Dingl. Journ. CCXXIII p. 286; CCXXIV p. 230; Oesterreich. Zeitschrift für Berg- u. Hüttenwesen 1876 p. 489; Berg- und hüttenm. Zeit. 1877 Nr. 36 p. 308; Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVII Nr. 12 p. 574; Chemic. News 1877 XXXVI Nr. 926 p. 90.

2) Es ist zu bedauern, dass der Verf. obiger Arbeit die lehrreichen Versuche von H. Meyer und M. Schaffner über das Verhalten des Eisenchlorürs gegen kohlensaures Kupfer (Jahresbericht 1862 p. 121) unberücksichtigt gelassen hat. D. Redakt.

man daher zu der Masse eine entsprechende Menge Salzsäure, so verwandelt sich das Kupferchlorür in Kupferchlorid, welches sich sofort in der Lauge löst, und hieraus kann das Kupfer mit Eisen gefällt werden. Derselbe Erfolg, jedoch schwieriger, tritt ein, wenn man statt der Salzsäure Kochsalzlauge anwendet, was manchmal billiger ist.

Die zur Verwendung kommende Eisenchlorürlauge muss wenigstens 18⁰ B. dicht sein und im Ueberschuss angewendet werden, weil ausser dem kohlensauren Kupferoxyd der Malachite noch andere kohlensaure Verbindungen vorkommen, als: die des Kalkes, Magnesia, Eisens u. s. f., die auch eine entsprechende Menge der Eisenchlorürlauge zersetzen. Die Malachiterze müssen auf einer Quetsche fein gequetscht oder in einem Trockenpochwerk gestampft werden. Die Extraktionsvorrichtungen können entweder liegende Kästen oder stehende Bottiche, die mit Rührern versehen sind, sein. In Deva wurden die Malachite in liegenden Kästen extrahirt. Die Erze selbst hielten im grossen Durchschnitt 2 Proc. Kupfer. Die feingequetschten Erze wurden in die Eisenchlorürlauge in den Rösten in Partien von 600 Kilogr. eingetragen, so dass die Lauge die Erzmehle, die sich auf einem Seihboden befanden, etwa 2 Decamtr. überdeckte. Durch eine Vorrichtung, am besten Wasserschrauben, wurde die absickernde Lauge wieder über die Erze gebracht, was 3 Stunden anhielt, und die Erzmehle mehrmals gewendet. Nach dieser Zeit wurden 12 Kilogrm. Salzsäure von 20⁰ B. zu der Lauge gesetzt und unter öfterem Wenden der Erze die Lauge 24 Stunden lang circuliren gelassen. Die ausgewaschenen Rückstände hielten 0,12 Proc. Kupfer, so dass durch dieses billige Verfahren 97 Proc. des Kupfers extrahirt wurden. Die Kupferlaugen kamen dann zur Kupferfällung mit Eisen in stehende Kästen, in denen sich seitwärts in korbartigen Vorrichtungen das Eisen befand und die Lauge durch eine stehende Flügelwelle bewegt wurde. Nach vollendeter Kupferfällung wurde die so resultirende Eisenchlorürlauge wieder zur Extraktion in der angedeuteten Weise verwendet. In dieser Art concentrirt sich das Eisenchlorür in der Lauge und kann dann mit Wasser entsprechend verdünnt werden. Alle Operationen geschehen in gewöhnlicher Temperatur. Noch schneller geschieht die Extraktion, wenn man statt der liegenden Kästen stehende Bottiche, die mit Rührern versehen sind, nimmt. Eine hierzu geeignete Vorrichtung findet sich in unserer Quelle abgebildet. Die Rührer selbst können nach Bedarf höher und tiefer gestellt werden. Für die an vielen Orten Siebenbürgens vorkommenden Malachite dürfte diese billige Methode behufs der Verwerthung derselben nicht unwichtig sein.

Ueber den Hunt- und Douglas-Kupferprocess, der im Jahresberichte seit Jahren besprochen wurde[1]), liegt abermals eine

---

1) Berg- und hüttenm. Zeit. 1870 p. 112; 1873 p. 175; 1874 p. 190; 1875 p. 192; 1876 p. 186, 291.

eingehende Schilderung[1]) vor, die wir im Auszuge mittheilen[2]). Dieses Verfahren gehört zu den Methoden auf nassem Wege, nach welchen das Kupfer aus seinen Erzen in Lösung gebracht wird, und wendet man in vorliegendem Falle eine wässerige Lösung von Eisenchlorür und Kochsalz an. Fast alle oxydischen Kupferverbindungen — sei es, dass man sie durch Röstung erhalten oder in ihrem natürlichen Zustande als oxydische und kohlensaure Erze — gehen in ein Gemenge von Kupferchlorid und Kupferchlorür über, wenn sie mit einer solchen Lösung, wie die oben angegebene, behandelt werden, während das Eisen derselben sich als unlösliches Eisenoxydhydrat abscheidet. Wird darauf die Kupferlösung mit metallischem Eisen in Contakt gebracht, so scheidet sich das Kupfer als Metall in krystallinischer Masse aus und Eisen wird wieder aufgelöst, so dass durch die Bildung von Eisenchlorür die lösende Kraft der Lauge wieder regenerirt wird. Unter günstigen Umständen kann also das Auflösen und Ausfällen unter Benutzung derselben Lauge immer fortgesetzt werden, da nur ein Reagens, das Eisen, ersetzt zu werden braucht.

Der Hauptvortheil bei Anwendung des nassen Weges liegt in der Ersparung von Brennmaterial. Während beim Schmelzen der Kupfererze bei 5- oder 6-maligem Durchstechen ungefähr 1 Tonne Kohle für jede Tonne Erz consumirt wird, besteht der einzige Brennmaterialverbrauch beim nassen Wege in 3 Ctrn. Kohle zum Rösten. Dagegen ist ein bedeutendes ökonomisches Moment der Consum von metallischem Eisen. Es wird natürlich dasselbe Quantum Eisen gebraucht, um 1 Tonne Kupfer aus armen wie aus reichen Erzen auszufällen, — bei letzteren indessen ist der Brennmaterialconsum beim Schmelzen ein relativ geringerer, so dass eine Ersparniss in dieser Hinsicht, durch Anwendung des nassen Weges, durch den Aufwand an metallischem Eisen mehr wie compensirt wird. Obwohl nun keine festen Regeln darüber aufgestellt werden können und die Anwendung der einen oder andern Methode von den Lokal- und Preisverhältnissen abhängig ist, so wird doch im Allgemeinen für reichere Erze der Schmelzprocess vorgezogen.

Man kann die verschiedenen Methoden auf nassem Wege in zwei Abtheilungen bringen:

α) vorher in oxydischen Zustand übergeführte Erze werden mit Salz- oder Schwefelsäure zur Lösung des Kupfers behandelt;

β) geschwefelte Erze, gewöhnlich schon vorher geröstet, werden mit Kochsalz oder schwefelsaurem Natron geröstet, um das Kupfer als Chlorid oder schwefelsaures Salz zu erhalten.

Beide Verfahren liefern richtig angewendet gute Resultate, der

---

1) Berg- und hüttenm. Zeit. 1877 Nr. 36 p. 313; 37 p. 320.

2) Bei der Verbreitung, die der Process von Sterry Hunt und Douglas gegenwärtig in den Vereinigten Staaten zu nehmen scheint, ist daran zu erinnern, dass das Wesentlichste in dem genannten Process — *die Anwendung des Eisenchlorürs zur Kupferextraktion* — von M. Schaffner in Aussig herrührt. Vergl. Jahresbericht 1862 p. 33. (R. Wr.)

Kostenpreis indessen der nothwendigen Reagentien beschränkt ihre Anwendung auf gewisse günstig gelegene Lokalitäten und stehen sie in allen Fällen in ökonomischer Beziehung dem Hunt-Douglas-Processe nach. Die Vortheile desselben sind:

a) Allgemeine Anwendbarkeit bei allen Kupferverbindungen, während das chlorirende Rösten blos bei schwefelhaltigen Erzen vorgenommen werden kann.

b) Es sind keine weiteren Zuthaten von Reagentien als: Säure, Kochsalz oder schwefelsaures Natron bei jedem neuen Erzposten erforderlich, da im regelmässigen Verlaufe der Operation sich das Lösungsmittel beständig reproducirt.

c) Die angewandte Lauge ist neutral, so dass also Verunreinigungen wie Arsen ungelöst zurückbleiben und ein reineres Kupfer erfolgt.

d) Das neutrale Verhalten der Lauge und die Abwesenheit saurer Eisensalze machen den Eisenverbrauch beim Fällen zu einem geringen.

Es bildet sich durch die Einwirkung des Eisenchlorürs der Lösung auf Kupferoxyd $^1/_3$ Kupferchlorid und $^2/_3$ Kupferchlorür. Da nun bei der Fällung des letzteren auf 100 Thle. Kupfer blos 45 Thle. Eisen erforderlich sind, so stellt sich in der Praxis heraus, dass zur Fällung 1 Tonne Kupfer blos $^3/_4$ Tonne Eisen nöthig sind, während bei anderen Methoden, bei welchen das Kupfer als Chlorid erhalten wird, der Eisenconsum 1 Tonne beträgt und in manchen Fällen noch viel mehr.

Man kann die verschiedenen Operationen beim Hunt-Douglas-Process folgendermaassen eintheilen: Zerkleinern der Erze, Rösten der Erze, Auflösen des Kupfers, Fällen des Kupfers, Schmelzen und Raffiniren des Kupfers.

a) Zerkleinern der Erze. Wie weit dies getrieben werden muss, hängt gänzlich von der Natur der Gangart ab. Ist das Erz in feinen Partikeln in festem Gestein eingesprengt, so muss es zu Sand gemahlen werden, um die Röstung und nachherige Lösung durch die Lauge zu ermöglichen. Ist das Schwefelkupfer mit Schwefelkiesen vermengt, was häufig der Fall ist, so ist eine weitgetriebene Zerkleinerung nicht nothwendig, da die Kiese beim Rösten porös werden. Durch Versuche muss dies ermittelt werden und danach auch die passenden Maschinen. Um gröberes Korn zu erzielen, sind Cornische Walzen, um feineres Korn zu erhalten, Pochwerke indicirt, auch kann man im ersteren Falle die Grobwalzen durch einen Steinbrecher ersetzen.

b) Rösten der Erze. Kupferoxyde und kohlensaure Kupfersalze brauchen nicht geröstet zu werden, und nur dann, wenn Kupferoxydul zugegen, um dasselbe in Oxyd zu verwandeln. Schwefelerze dahingegen müssen geröstet werden. Die Art der Röstung hängt von dem Schwefelgehalt der Erze ab. Enthalten sie 20 Proc. und mehr Schwefel, so können sie in gröberen Stücken in Haufen oder Kilns geröstet werden. Die vollständige Röstung geschieht dann, nachdem sie zerkleinert worden, in einem Flamm- oder Muffelofen. Erze mit erdiger Gangart

müssen von vornherein in solchen Oefen geröstet werden. Hauptregel beim Rösten ist, zuerst eine schwache Hitze zu geben und dieselbe mit abnehmendem Schwefelgehalt zu steigern. Ist die Temperatur im Anfange zu hoch, so sintern bei hohem Schwefelgehalt die Erze zusammen und verhindern so eine gute Röstung. Aber selbst wenn dies nicht der Fall sein sollte, eine zu hohe Temperatur, sei es im Anfange oder im Verlaufe der Röstung überhaupt, erschwert die darauf folgende Lösung des Kupfers. Ein langer Ofen ist zu diesem Zwecke geeigneter als ein kurzer, wegen besserer Regulirung des Feuers. Muffelöfen von einiger Länge sind sehr geeignet dazu, weil man immer einer oxydirenden Atmosphäre gewiss ist, was bei einem Flammofen, in welchem die Flamme mit dem Erze in Berührung kommt, nicht immer der Fall ist. Dagegen ist die Construktion eines Muffeloffens eine kostspielige. Ein für den vorliegenden Process besonders construirter (und in unserer Quelle abgebildeter) Flammofen ist ein billiger und zugleich wirkungsvoller Apparat, und können mehrere derselben in eine Gruppe vereinigt werden.

Die Vortheile eines solchen Ofens bestehen neben seiner billigen Construktion in einer besseren Ausnutzung der Hitze, da er weniger Kühlfläche darbietet als ein langer Flammofen mit Arbeitsthüren zur Seite. Dagegen muss zugestanden werden, dass das Krählen auf den oberen Herden etwas schwierig ist. Bei diesen Oefen dient der oberste Herd hauptsächlich zum Trocknen der Erze; die Oxydation und Entfernung des Schwefels zum grössten Theil findet auf dem mittleren statt, so dass die höhere Temperatur auf dem untersten Herde kein Sintern des Erzes mehr befürchten lässt. Das Erzquantum, welches in diesen Oefen abgeröstet werden kann, hängt von der Beschaffenheit des Erzes ab und von der zu erzielenden Menge schwefelsauren Kupferoxydes. Bei höher geschwefelten Erzen, die nicht vor dem Zerkleinern eine vorbereitende Röstung durchgemacht haben, rechnet man blos 2—3 Tonnen in 24 Stunden, bei schwefelarmen Erzen das Doppelte. Erz mit 15 bis 20 Proc. Schwefel kann in Chargen von je 2500 Pfd. alle 8 Stunden von Herd zu Herd umgewandelt werden, Erze mit 5—7 Proc. Schwefel dagegen alle 5 Stunden. Sind die Erze frei von kohlensaurem Kalk oder Magnesia (diese verringern den Gehalt der Lauge an Eisenchlorür), so braucht das Röstgut blos $^1/_4$ seines Kupfergehaltes als schwefelsaures Salz zu enthalten, welches Quantum genügt, um unvermeidliche Verluste an Eisenchlorür zu ersetzen. Sobald diese schädlichen Substanzen indessen zugegen sind, so ist die Anwesenheit einer grösseren Menge schwefelsauren Kupferoxydes wünschenswerth. (Dasselbe gibt bei der Fällung mit Eisen ein Salz.) Zu diesem Zwecke wird das Erz langsamer und in grösseren Chargen (5000 Pfd.) geröstet, wobei das Ausbringen an Röstgut allerdings etwas heruntergeht. Der Aufwand an Brennmaterial variirt je nach den Erzen, beträgt aber im Durchschnitt 1 Klafter Holz pro 3 Tonnen Erze und 1 Tonne Kohle für 8 Tonnen Erze.

Sind geschwefelte Erze gut abgeröstet, so haben sie die Beweglichkeit verloren, welche Erze, die noch schweflige Dämpfe entwickeln, beim Krählen zeigen, und ihre Farbe ist nach der Abkühlung eine hellrothe. War die Hitze zu gross, so ist die Farbe dunkelroth bis schwarz. In allen Fällen muss man sich mehr vor zu hoher wie vor zu niedriger Temperatur hüten. Das Erz auf dem oberen Herde darf nie ins Glühen kommen und die Hitze auf dem unteren Herde nie Dunkelroth übersteigen. Dann muss auch für hinreichende Luftzuführung — da beim Rösten, als einem Oxydationsprocess, immer Luft in Ueberschuss vorhanden sein muss — gesorgt werden; daher müssen guter Zug und viele Oeffnungen von genügender Weite vorhanden sein. Ist die Construktion des Ofens in dieser Hinsicht mangelhaft, so verbrennt das Erz und wird durch Reducirung auf dem unteren Herde unlöslich, während zugleich der obere Herd zu heiss werden kann.

Je vollständiger die Röstung ist, um so höher ist das Ausbringen von Kupfer; wollte man indess die letzten Spuren von Schwefelerz oxydiren, so würde dies einen unverhältnissmässigen Aufwand an Zeit, Arbeit und Brennmaterial erfordern. Wie weit die Röstung auf jedem Werke getrieben werden darf, hängt neben dem Werthe des rohen Erzes von diesen drei Faktoren ab. — Dabei darf nicht ausser Acht gelassen werden, dass ein Todtrösten vermieden werden muss, eben um durch die Gegenwart von schwefelsaurem Kupferoxyd den Verlust an Eisenchlorür zu ersetzen. Die Zusammensetzung des Röstgutes von der *Oreknobe Mine* (Nord-Carolina) war nach Olcott:

Schwefelsaures Kupfer .	3,76
Kupferoxyd	7,75
Schwefelkupfer . . .	0,39
	11,90

In Phoenixville Penn., wo die Erze kohlensaure Magnesia in bedeutender Menge enthalten und danach die Röstung geführt wird wie oben angegeben, war die Zusammensetzung des Röstgutes folgende:

Schwefelsaures Kupfer .	1,25
Kupferoxyd	1,10
Schwefelkupfer . . .	0,40
	2,75

c) Auslaugen des Kupfers. Die Lauge ist, wie schon gesagt, eine neutrale Auflösung von Eisenchlorür und gewöhnlichem Kochsalz. Das Eisenchlorür kann auf verschiedene Weise erhalten werden; wo Säuren billig sind, durch Auflösen von Eisenabfällen in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure. Man erhält so entweder direkt Eisenchlorür oder zuerst schwefelsaures Eisen, welches sich mit dem Kochsalz dann in Eisenchlorür und schwefelsaures Natron umsetzt. Können Säuren nicht leicht beschafft werden, so dient am besten Eisenvitriol zur Chlorürbereitung; da 100 Thle. Säure mit 56 Thln. Brucheisen 280 Thle. Eisenvitriol ergeben, so ist es leicht auszurechnen, ob man mehr Vortheil hat, den

Vitriol zu kaufen oder selbst herzustellen. Stehen geschwefelte Kupfererze oder Schwefelkiese zur Verfügung, so kann man durch Rösten bei niedriger Temperatur die schwefelsauren Salze dieser Metalle herstellen, welche, beide in Wasser löslich, ausgelaugt werden. Durch darauf folgende Fällung mit Eisen erhält man schwefelsaures Eisen, welches, mit Kochsalz vermengt, sich zu der Lauge, wie oben angegeben, umsetzt. Die Herstellung der ursprünglichen Lauge beruht auf der Anwendung des Eisenvitriols. Von diesem nahm man 280 Pfd. = 56 Pfd. metallisches Eisen und 120 Pfd. Kochsalz, welche Mischung in 1000 Pfd. Wasser aufgelöst wurde unter nochmaligem Zusatze von 200 Pfd. Salz. Später machte man die Lauge schwächer, indem man dieselbe Menge von Salzen in 2000 Pfd. Wasser auflöste, und hat die Erfahrung gezeigt, dass diese Lauge für die gewöhnlich verarbeiteten Erze stark genug ist. Das Auflösen des Kupfers kann entweder in Laugebottichen oder Rührbottichen vor sich gehen.

Bei gröberem Erz, welches keinen Schlamm bildet, sind Laugebottiche zu verwenden, ist das Erz hingegen fein und schlammig, so müssen Rührbottiche angewendet werden. Diese sind rund von 12 Fuss Durchmesser und 5—6 Fuss hoch, aus dreizölligen Dauben gemacht. Ein passender Rührapparat besteht aus zwei schiefen Flügeln an einer vertikalen Welle, die mit ihrem unteren Ende auf dem kegelförmigen Boden des Bottichs aufruht. Die Flügel reichen bis auf 1 Zoll von dem Umfang des Bottichs und liegen 15 Zoll über dem tiefsten der Boden. Der kegelförmige Boden hat den Zweck, die Anhäufung des Erzes um die Welle zu vermeiden und die Rührvorrichtung nach Belieben entfernen zu können. Die Anzahl der Umdrehungen beträgt 20 pro Minute. Ein Bottich von den oben angeführten Dimensionen fasst 3000 Gallons und kann, zu $^2/_3$ angefüllt, das Kupfer aus 3000 Pfd. Erz von 5—6 Proc. Cu in einem Zeitraume von 6—8 Stunden und bei einer Temperatur von 120—150° F. auslaugen. Nach dem Absetzen wird die klare Flüssigkeit in die Fällgefässe abgelassen, die schlammigen Flüssigkeiten in Klärkästen, während die Rückstände zuerst mit Lauge, darauf mit Wasser ausgewaschen werden. — Kann ein Laugen durch Filtration angewandt werden, so ist dies vorzuziehen, da man die beiden Klärkästen nicht nöthig hat und das Verarbeiten der Schlämme aus denselben umgeht.

Ausserdem erhält man so mehr Kupferchlorür, da der Zutritt der Luft ausgeschlossen bleibt, und mithin ist der Eisenverbrauch ein geringerer. Die Filtrirbottiche sind aus Holz oder Ziegeln construirt. Bei letztem Material wendet man eine Unterlage von Roman-Cement an und verstreicht darauf die Ziegel mit demselben Cementmörtel, dem etwas kieselsaures Natron zugesetzt ist. Das Ganze wird darauf mit einer Chlorkaliumlösung getränkt und bildet so eine Decke, die der Einwirkung der Metallsalze der Lauge widersteht. — Die Holzbottiche können rund oder viereckig sein, nur müssen sie oben weiter sein als unten, damit sich in dem feuchten Erze durch Contraktion keine Spalte am Rande bildet, durch welche die Lauge, ohne auf das Erz zu wirken, abläuft.

Die Filtrirbottiche brauchen blos 3 Fuss hoch zu sein; das Filter selbst besteht entweder aus einer 3zölligen Lage von kleinen Steinen, Kokes- oder Cinderstücken, worauf grober Sand und dann 1—2 Fuss hoch das Erz geschüttet wird je nach seiner Dichte, oder aber, es wird ein Siebboden eingelegt, der entweder aus durchlöcherten Brettern oder aus nahe aneinander gelegten Latten besteht. Dieser Boden wird dann noch mit grober Sackleinwand belegt. Die Lauge wird durch eine seitliche Oeffnung nahe am Boden, in welcher ein Kautschukschlauch mit Quetschhahn eingelassen ist, abgelassen. — Die Bottiche sind mit Deckeln verschlossen, um Luft abzuhalten und die Hitze zu conserviren. Eine Oeffnung im Deckel dient zum Eingiessen der Lauge. —

Gewöhnlich zieht man es vor, das Erz erst dann einzubringen, wenn die Bottiche schon zum Theil mit Lauge gefüllt sind, da es dann weniger zusammenbackt und das Filtriren gleichförmiger vor sich geht. Durch Einbringen einer Holzrinne unter die Eingussöffnung vermeidet man, dass durch den Stoss des auffallenden Strahles sich ein Trichter in der Erzmasse bildet, wodurch eine gleichmässige Filtrirung beeinträchtigt würde. Die Lauge muss das Erz 2—3 Zoll hoch bedecken und in demselben Maasse wie sie unten abfliesst, nachgegossen werden. Sobald durch Einhalten eines Eisendrahtes in die ablaufende Flüssigkeit erkannt wird, dass kein Kupfer mehr vorhanden, stellt man den Zufluss der Lauge ab, lässt abfiltriren und verdrängt schliesslich den Rest noch anhaftender durch etwas Wasser. Die Extraktion des Kupfer dauert nicht weniger als 3—4 Tage, was allerdings je nach Gehalt des Erzes, Kraft und Temperatur der Lauge variirt. Die Auflösung des Kupfers wird durch Wärme sehr beschleunigt, weshalb die Lauge durch Einführen von Dampf erhitzt wird. Erhitzt man die Lauge auf 40—65° C., so strömt dieselbe fast ohne Wärmeverlust durch die Laugebottiche, und genügt die in den Fällkästen entwickelte Wärme, wenn dieselben gut verschlossen sind, eine passende Temperatur zu unterhalten, so dass also blos in dem Laugenreservoir eine Erwärmung durch Dampf nöthig ist. Man kann die Lauge auch in einem Spiralrohr, welches in einer Feuerung liegt, erhitzen, ehe man sie in die Laugebottiche einführt, weil nach vollständiger Ausfällung des Kupfer die Lauge metallisches Eisen nicht angreift. — Werden Kilns zum Rösten angewendet, so kann man die Erhitzung der Flüssigkeit sowohl, als auch ihre Concentrirung (durch Verdampfen der zugeflossenen Waschwasser) in Gay-Lussac'schen Thürmen bewerkstelligen. Dies sind enge und hohe Kammern aus Mauerwerk, mit Koks oder Ziegelstücken angefüllt, in welchen der aufsteigende heisse Gasstrom von schwefliger Säure und Luft die durchsickende Flüssigkeit erhitzt. — Auch kann man die Röstgase durch Anwendung eines Dampfinjektors direkt in das Laugenreservoir einleiten, wobei Dampf gespart und zugleich die Lauge mit schwefliger Säure gesättigt wird, welche dann in den Laugebottichen sich in schwefelsaures Eisenoxyd umsetzt. Diese Anwendung schwefligsaurer Dämpfe, um den Verlust an Eisenchlorür zu ersetzen, ist nur bei Behandlung von kohlensauren und oxydischen Kupfererzen

nöthig, oder bei solchen Erzen auch, die kohlensauren Kalk oder Magnesia, Bleioxyd und Zinkoxyd enthalten, denn alle diese Substanzen führen einen Verlust an Eisenchlorür herbei. In diesen Fällen wendet man am besten Rührbottiche an und leitet die möglichst wenig mit Luft vermengten schwefligsauren Dämpfe in einer Thonröhre durch den Deckel. Auf der entgegengesetzten Seite gibt eine Holzlutte im Deckel den Gasen Abzug. Durch das Einleiten von Dampf und durch den Zufluss der Waschwasser wird die Lauge nachgerade immer verdünnter und benutzt man, um sie wieder auf den richtigen Concentrationsgrad zu bringen, den obern Herd eines dreiherdigen Flammofens. Die Sohle dieses Herdes wird, wie bei den gemauerten Laugebottichen, mit Zusatz von Chlorcalcium und kieselsaurem Natron hergestellt.

Durch den Herd, der so zur Abdampfpfanne hergerichtet ist, geht eine Röhre zum Einbringen des Erzes auf den mittleren Herd. Die Höhe des Gewölbes über dem Abdampfungsraume muss etwas grösser sein, als wenn der Herd zum Rösten benutzt wird, damit ohne Beschwerde gehörig durchgekrählt werden kann. Dabei muss darauf geachtet werden, dass sich keine Salzkruste am Boden ansetzt. Die Verdampfung geht rasch vor sich, und sättigt sich die Lauge zugleich mit schwefliger Säure. Werden alle drei Herde zum Rösten benutzt, so kann man zwischen dem Ofen und der Esse Abdampfpfannen anlegen und so die ganze abgehende Hitze nutzbar machen. Man erspart auf diese Weise das Erwärmen mit Dampf und concentrirt zu gleicher Zeit die Lauge.

4. Fällen des Kupfers. Die Lauge wird in den Fällkästen durch metallisches Eisen gefällt und erhält man dabei das Kupfer in krystallinischen Körnern und Schalen, deren Textur je nach dem Concentrationsgrade der Lösung variirt. Stabeisen fällt das Kupfer rascher als Gusseisen, letzteres ist aber billiger. Wird Brucheisen in kleinen Stücken verwandt, so muss es auf Latten gelegt werden. Ueber Anwendung von Blechschnitzeln und Eisenschwamm zur Fällung wird unten noch näher berichtet. Nach 24 Stunden ist die Fällung beendet, die Lauge wird in das Reservoir zurückgepumpt und dient wieder aufs Neue.

5. Schmelzen und Raffiniren des Kupfers. Die Fällkästen werden von Zeit zu Zeit geleert, das Cementkupfer gewaschen und wenn kleines Brucheisen verwandt wurde, durch ein Sieb geschlagen, um kleine Reste davon zurückzuhalten. Darauf wird es getrocknet und kommt zum Schmelzen. Es ist bei der Verschmelzung des auf nassem Wege erhaltenen Kupfers gebräuchlich, das Cementkupfer mit etwas Stein oder Schwefelkupfer zu gattiren, um so zuerst ein Rohkupfer zu erhalten, welches darauf raffinirt wird. Versuche, die in grossem Maassstabe angestellt wurden, haben indessen gezeigt, dass das bei dem neuen Verfahren erhaltene Cementkupfer so rein ist, dass es durch direktes einmaliges Schmelzen in Feinkupfer übergeführt wird. Das trockene oder selbst feuchte Cementkupfer wird in einem Ofen eingeschmolzen, wie er zum Raffiniren des Rosettenkupfers dient, in bekannter Weise gepolt und in Formen gegossen. Vortheilhaft ist es dabei, 1—2 Proc. Kohlenstaub

zuzusetzen und es in Batzen zu formen, die besser gehandhabt werden können.

6. Disposition der Anlage. Wo es angeht, soll man das Werk an den Abhang eines Hügels bauen, so dass die Laugbottiche in ein tieferes Niveau als die Röstöfen zu liegen kommen. Der Waschwasserbehälter und das Laugereservoir müssen ebenfalls über den Laugbottichen liegen. Unter letztern liegen die Fällkästen und noch tiefer ein grosses Bassin, aus welchem nach der Klärung die Lauge in das Reservoir zurückgepumpt wird. Holzröhren, gut mit einander verbunden, sind die besten Leitungen. Eine solche Röhrentour läuft längs den Laugbottichen hin, erhält die Lauge aus dem Reservoir durch einen Kautschukschlauch mit Quetschhahn und vertheilt durch eben solche Schläuche die Lauge in die einzelnen Bottiche. Das Abführen der Kupferlösung in die Fällbottiche geschieht auf dieselbe Weise, nur wird statt der Holzröhren eine bedeckte Holzlutte genommen. Dies geschieht deshalb, um beobachten zu können, ob sich Kupferchlorür absetzt, was der Fall ist, wenn die Lösung zu kalt ist oder nicht genug Salz enthält, um das Chlorür in Lösung zu erhalten. —

L. Mazzuoli[1]) beschreibt die in Agordo (Venetien) in neuerer Zeit bei der Herstellung von Cementkupfer getroffenen Verbesserungen. Der frühere Process zu Agordo bestand bekanntlich[2]) in einem Kernrösten von Erzen mit bis 4 Proc. Kupfer in Steyrischen Stadeln, Auslaugen der Rinden, Fällung des Kupfers aus der Lösung durch Eisen im Flammofen mit oberschlächtiger Feuerung, Schmelzen der Kerne mit reichen Erzen, Cementkupfer und Garkräts auf Rohstein und Darstellung von Garkupfer aus demselben.

Die Cementkupfergewinnung hatte den Uebelstand, dass wegen eines Gehaltes der Laugen an schwefelsaurem Eisenoxyd durch dasselbe ein grosser Theil des Fälleisens unnütz aufgelöst wurde und basische Eisensalze *(brunini)* in das Cementkupfer gelangten. Der Arsengehalt der Wässer fand sich theilweise als Arseniat in den basischen Salzen, theils in den zur Darstellung von Eisenvitriol bestimmten Mutterlaugen, und wurde aus ersteren das Arsen wieder ins Schmelzen gebracht. Eine wesentliche neuere Verbesserung des Processes durch J. Zoppi besteht nun darin, die kupferhaltigen Wässer mit schwefliger Säure zu behandeln, wodurch das Eisenoxydsalz in Eisen nicht weiter angreifendes Oxydulsalz verwandelt und die Abscheidung basischer Eisensalze im Cementkupfer vollständig vermieden wird. Das Eisenarseniat geht in Arsen über und es wird daraus alles Arsen in sehr feiner Zertheilung metallisch

---

1) L. Mazzuoli, Annal. des mines 1876 2 livrais. p. 190; Berg- und hüttenm. Zeit. 1876 Nr. 43 p. 368. (Im Auszuge Dingl. Journ. CCXXIV p. 458 und Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVIII Nr. 1 p. 40.)

2) Vergl. J. Percy, Die Metallurgie (deutsche Ausgabe von F. Knapp), Braunschweig 1862 Bd. I p. 373; Br. Kerl, Handbuch der metallurg. Hüttenkunde, 1863 Bd. II p. 436; G. Werther, Journ. f. prakt. Chemie LVIII p. 321.

mit dem Kupfer gefällt, so dass kein Arsen in den eisenvitriolhaltigen Laugen zurückbleibt. Wegen der feinen Zertheilung lässt sich das Arsen vom Cementkupferschlieg zum grossen Theil abschlämmen, der Rest geht bis auf geringe Menge auf trockenem Wege fort, indem man die Cementkupferschliege beim Rösten der Leche zusetzt, während man das in Lamellen auf dem Eisen abgesetzte Kupfer (auch ein Vortheil dieses Processes) direkt im kleinen Herd gar macht. Der von Zoppi construirte Apparat besteht aus einem etwa 18 Cubikm. fassenden überwölbten Fällbassin von 5,2 Meter Länge, 3 Meter Breite und 1,5 Meter Höhe bis zur 0,4 Meter hohen, 1 Meter breiten und 1 Meter langen Fuchsöffnung an der einen schmalen Seite, welche erstere in einen 9 Meter hohen, 1,6 Meter langen und 0,8 Meter breiten Schornstein führt, welcher auf 4,5 Meter Höhe mit 12 horizontalen Scheidewänden versehen ist, die abwechselnd in einiger Entfernung von der Wand bleiben. Mittelst einer Pumpe wird die kupferhaltige Flüssigkeit auf die oberste Scheidewand geleitet, tröpfelt von einer auf die andere und gelangt endlich in das Fällbassin. An der dem Fuchs gegenüberliegenden schmalen Seite des letzteren befinden sich zwei 1 Meter lange, 0,5 Meter breite und 1,2 Meter hohe Rösträume mit Rost, auf denen Kiese brennen. Durch 0,2 Meter weite Kanäle gelangt die schweflige Säure über das Bassin hinweg in den Schornstein, sättigt das vitriolische Wasser und reducirt das Eisenoxydsalz. Dabei bildet sich allerdings etwas freie Schwefelsäure, welche Eisen auflöst, aber die dadurch verloren gehende Menge desselben ist gegen früher unbedeutend.

Der Arbeitsgang ist folgender: Man bringt auf die Sohle des Bassins etwa 7000 Kilogrm. Roheisen, führt dann das reducirte Wasser hinzu und erhitzt bis auf 34° R. Anfangs entwickelt sich etwas Wasserstoffgas durch Einwirkung der erwähnten freien Säure auf das Eisen, die Entwicklung hört aber auf, sobald sich das Eisen mit Kupferblättchen überzogen hat. Man erhält die Temperatur von 34° gegen 3 Tage, steigert sie am 4ten Tage auf 38°, am 5ten auf 40° und fügt dann noch 500 Kilogrm. Roheisen nach, um die Fällung des Kupferrückhaltes zu begünstigen. Man lässt dann während 24 Stunden die Flüssigkeit auf 35° herabgehen und zapft die Lauge in Krystallisirgefässe ab. Vom Eisen sondert man das Kupfer in Blätterform ab und macht es direkt im kleinen Herd gar (das Rosettenkupfer hält 0,039 Proc. Arsen, früher 0,3 Proc.); der Kupferschlieg wird verwaschen und beim Rösten der Steine zugesetzt, wobei ein sehr gutes Schwarzkupfer erfolgt. In ökonomischer Beziehung ergibt der neue Process eine Ersparung von 134 Fr. 63 C. für eine in den Fällapparaten ausgeführte Operation; man macht jährlich an 600 Operationen, wonach der Gewinn beim neuen Verfahren an 80,000 Fr. beträgt. Der neue Ofen kann in 1 Monat die vitriolischen Wässer reduciren, welche nöthig sind, um allmälig 40 Operationen im Fällapparat zu machen.

Der neue Process (1875) gab im Vergleich zum früheren (1874) folgende Resultate:

	1874	1875
Roheisen auf 1 Th. Fällkupfer	3,27	2,55
Verlust auf 100 Kilogrm. in den vitriolischen Wässern enthaltenen Kupfers	16,40	7,60
Torf, pro Charge in den Fällapparaten verbraucht, Cubikmeter	3,13	1,93
Vitriol, auf 1 Cubikmeter Flüssigkeit erzielt, Kilogrm.	150	176
Cementkupfer in Blättchen mit 85,9 Proc. Kupfergehalt, Kilogrm.	—	48,289
Kupfergehalt des Cementkupferschlieges	54,97	60,06
Basische Salze mit 9,14 Proc. Kupfer im Fällkupfer	24,84	—

Nach v. Hubert enthalten:

	Reducirte Wasser vor der Cementation.	Reducirte Wasser nach der Cementation.
Kupferoxyd	1,38	0,06
Eisenoxydul	6,91	8,72
Zinkoxyd	1,78	2,32
Thonerde	0,66	0,74
Arsenige Säure	0,24	—
Schwefelsäure in Verbindung mit Basen	12,61	14,15
Schwefelsäure, frei	2,08	0,65
Wasser	73,68	72,48
	99,34	99,12

	Produkte. Cementkupfer in Blättchen.	Schlieg.
Kupfer	87,41	57,95
Eisenoxyd	3,40	10,95
Zinkoxyd	0,50	1,78
Thonerde	0,25	0,33
Kalk	2,00	1,80
Schwefelsäure	1,12	2,57
Arsen	0,69	4,93
Wasser	1,00	3,83
Unlöslicher Rückstand	3,50	12,10
	99,87	96,24

Ueber Monnier's Kupfergewinnungsprocess, über welchen wir bereits im Jahre 1872 [1]) eine kurze Mittheilung brachten, liegen weitere Notizen vor [2]). Das fein gemahlene Erz wird mit Natriumsulfat (in der früheren Mittheilung hiess es „Soda". d. Redakt.) gemischt und das Gemenge in einem Muffelofen oder in Brückner's rotirendem Cylinderofen [3]) geröstet. Der Schwefel wird zu Schwefelsäure und schwefliger Säure oxydirt; erstere bildet mit Eisen-, Kupfer- und Silberoxyd Sulfate, mit dem Natriumsulfat Bisulfat. Dann wird bei schwacher Rothglut das Ferrisulfat zersetzt und ohne den Zusatz von Natriumsulfat

1) Jahresbericht 1872 p. 177.
2) Scientif. American Suppl. 1876 Dec. p. 771 (nach einem Referate von Fr. Bode in Dingl. Journ. CCXXV p. 281).
3) Vergl. Jahresbericht 1872 p. 143.

könnten auch bei fortgesetzter Röstung die Sulfate des Kupfers und Silbers sich zersetzen, wie es bei der Ziervogel'schen Wasserlaugerei vorkommen kann. Das entstandene Natriumbisulfat scheint aber die aufgespeicherte Schwefelsäure im kritischen Momente wieder abzugeben und die Zersetzung jener Sulfate zu verhindern, so dass zu weit getriebene Röstung nicht so leicht vorkommen kann und die Gewinnung von Kupfer und Silber erleichtert und vereinfacht ist. Behufs Erzeugung von Schwefelsäure soll man die Röstgase in Bleikammern gehen lassen. (Dies ist jedoch bei einem gewöhnlichen Muffelofen nicht praktisch, weil er verdünnte Gase liefert, bei Brückner's Cylinderofen aber unmöglich, weil die Feuerungsgase mit den Röstgasen gemengt sind.) Die Röstmasse wird in Gefässen mit kaltem Wasser ausgelaugt. Die Lauge, welche Sulfate von Natrium, Kupfer und Silber enthält, wird in Gefässe mit Cementkupfer abgelassen, worauf Cementsilber ausfällt. Die hierbei resultirende Lauge geht in Krystallisationsgefässe, in denen über 60 Proc. des Natronsalzes nach einigen Tagen anschiesst. Bevor Kupfersulfat sich ausscheidet, geht die Mutterlauge in einen Abdampfofen mit bleierner Sohle, der mässig gefeuert wird und constantes Niveau an Lauge behält. Die Kupfer- und Natronsalze werden, wie sie sich ausscheiden, ausgezogen, die Schlusscharge zur Trockne verdampft. Die Mischung der ausgezogenen Salze wird mit Kohle gemengt und im Flammofen erhitzt. Es entweicht schweflige Säure, und während das Natronsalz unzersetzt bleibt, ist das Kupfersulfat in metallisches Kupfer und Kupferoxydul verwandelt. Das Produkt wird mit Wasser gewaschen, um unverbrannte Kohlentheile zu trennen, und die Lösung von Natriumsulfat geht zur Krystallisation. Kupfer und Kupferoxydul werden in gewöhnlicher Weise weiter zugute gemacht. Die Einrichtung des Monnier-Processes ist nicht theuer; nur etwa eine Woche ist erforderlich, um die Erze und Produkte durch sämmtliche Arbeiten hindurch gehen zu lassen. Man schätzt, dass aus 10procentigem Erz das Kupfer für 10 Cents 1 Kilo zu extrahiren ist; die Arbeit erfordert keine besondere Geschicklichkeit. Der Aufwand an Eisen zum Niederschlagen des Kupfers ist vermieden und das Natronsulfat geht mit geringem Verlust im Kreislauf durch den Process (der Verbrauch überschreitet nicht 1 Proc. für die Operation). Kupferverlust nicht über 5 Proc., bei guter Leitung weniger. —

Bousfield[1]) liess sich folgendes Verfahren der Gewinnung von Kupfer aus seinen Lösungen in England patentiren. Das gegenwärtig übliche Präcipitationsverfahren mittelst Eisens hat den Nachtheil, dass mit dem Kupfer die Basen einer Menge anderer Salze niedergehen. Patentinhaber fand, dass diese Basen sich erst dann auszuscheiden anfangen, wenn alles Kupfer aus der Lösung fortgeschafft worden ist und gründet hierauf seinen Process, der darin besteht, dass die Kupferlösung

---

1) Bousfield, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1876 p. 414. 1167; Chem. Centralbl. 1877 p. 512.

in fortwährender Circulation erhalten wird. Eine Anzahl hölzerner mit Blei gefütterter Bottiche ist mittelst Syphone mit einander verbunden; die Circulation wird vom ersten Bottich durch einen Giffard'schen Injector eingeleitet. Die Syphone sind aus Glas oder Kautschuk; der Injector aus einer Blei-Antimon-Legirung. — D. G. Fitzgerald[1]) will (nach einem engl. Patente) Kupfer (und andere Metalle) hydrometallurgisch aus den betreffenden Erzen gewinnen, indem er die Erze mit Salpetersäure übergiesst und durch die erwärmte Mischung Luft leitet. Die flüchtigen Produkte werden aufgefangen. Stella[2]) liess sich ein hydrometallurgisches Kupfergewinnungsverfahren (für Frankreich) patentiren. Der Schwefel der gerösteten Kupfererze dient der Schwefelsäurefabrikation. Das Produkt der chlorürenden Röstung wird mit einem Gemenge von Meerwasser und Schwefelsäure extrahirt und das Kupfer aus der Lösung mittelst Eisen gefällt.

v. Kerpely[3]) beschreibt einen continuirlich wirkenden Kupfer-Extraktions-Apparat. Der Erfolg der Metallgewinnung auf nassem Wege bedingt, dass die Lauge, welche das Metallsalz gelöst enthält, einen gewissen Concentrationsgrad habe und dieser während des ganzen Processes constant erhalten werde. Dies kann man mittelst des folgenden Apparates erreichen. Der Apparat besteht aus 6 Laugebottichen, deren jeder mit doppeltem Boden versehen ist. Der obere durchlöcherte Boden wird mit dem Filter versehen und hierauf werden die zu extrahirenden Mehle geschichtet. Die Bottiche sind in einer Reihe treppenförmig gestellt auf breiten Treppen, deren Höhe 10 bis 15 Centim. beträgt. Zwischen je zwei Bottichen befindet sich ein Standrohr welches mit zwei Verbindungsröhren versehen ist, von denen die eine *b* unter den oberen Rand des höheren Bottiches, die andere *c* aber zwischen den Doppelboden des nächst tieferen Bottiches hineinragt. Durch die Verbindungsröhre *b* fliesst die Lauge aus dem höheren Bottiche in das Standrohr, aus diesem durch *c* zwischen den Doppelboden des nächsten tiefergelegenen Bottiches. Wenn nun in das erste Standrohr die reine laugende Flüssigkeit eingeleitet wird, so fliesst diese durch *c* zwischen die Doppelböden des ersten Bottiches, steigt durch die Mehle, jedes Theilchen derselben berührend, nimmt die löslichen Bestandtheile auf und circulirt auf diese Weise durch die ganze Reihe, bis sie in das letzte Standrohr gelangt. Aus diesem kann die Lauge mittelst der unter den Bottichen gelegenen Röhre in das Standrohr *d* gelangen, dann aber mittelst *f* in ein Bassin *g* fliessen. In dem Bassin ist ein Schöpfrad angebracht, welches die Lauge in die Rinne hebt, aus welcher dieselbe

1) D. G. Fitzgerald, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 219.
2) Stella, Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVIII Nr. 1 p. 46.
3) v. Kerpely, Ungar. Berg- und hüttenm. Zeit. 1876; Berg- und hüttenm. Zeit. 1877 Nr. 1 p. 4.

wieder in eine der Standröhren *a* geleitet werden kann. Die Standröhren *a* sind an ihrem oberen Ende alle offen, so dass man die laugende Flüssigkeit aus einer Röhre in welche immer einleiten kann. Zu diesem Behufe ist diese Röhre mit 6 Standröhrchen versehen, welche mit in die Standröhren mündenden Pipen versehen sind. Jeder Bottich ist ausser der Röhre *b* noch mit einer Ausflussöffnung versehen, welche alle mit den Standröhren *m* communiciren und mit Ausnahme einer mit Pfropfen geschlossen sind. Die Standröhren communiciren mit der Längsröhre, aus welcher die Lauge in die Fällkästen geleitet werden kann.

Wenn man nun die Laugeflüssigkeit in das erste Standrohr *a* einleitet, so läuft diese die Bottiche durch und löst auf diesem Wege immer mehr und mehr von den Mehlen auf, bis sie endlich im gesättigten Zustande aus dem letzten Bottiche durch eine Oeffnung entfernt wird. Die gesättigte Lauge führen dann Röhren in die Kupferfällung. Sollte aber die Lauge noch nicht gehörig gesättigt sein, so wird sie aus dem letzten Bottiche nicht durch eine Oeffnung sondern mittelst des Standrohres *a* in die Röhre *e* und in das Sammelbecken geleitet.

Nach Verlauf einer gewissen Zeit wird die Lauge geprüft, und wenn die diesfällige Probe zeigen sollte, dass die Mehle des ersten Bottichs durch die continuirlich fliessende laugende Flüssigkeit ausgelaugt sind, so wird der Hahn des ersten Standrohres geschlossen, hingegen der des zweiten Standrohres geöffnet. Dann wird der ausser Betrieb gesetzte Bottich mit frischen Mehlen gefüllt und nachdem dies geschehen ist, schliesst man die Oeffnung des letzten Bottichs und leitet die abfliessende Lauge durch das Standrohr *a*, *e* und *d* in das Bassin und von da in den ersten frisch gefüllten Bottich, aus diesem aber im gesättigten Zustande in die Fällkästen. Wenn die Mehle des zweiten Bottiches auch schon ausgelaugt wären, so wird die laugende Flüssigkeit hiervon abgeschlossen und in den dritten geleitet, der Bottich frisch gefüllt, die Oeffnung des ersten Bottiches geschlossen, die abfliessende Lauge durch *a* in den zweiten Bottich geleitet und erst von da in die Fällkästen abfliessen gelassen. Auf diese Art bekommt man eine solche Lauge, deren Sättigungsgrad nahezu constant bleibt, indem die Lauge immerwährend aus dem frisch gefüllten Bottiche abläuft, wogegen in den nächsten Bottich die frische laugende Flüssigkeit continuirlich geleitet wird. Der Sättigungsgrad der durchlaufenden Lauge steigt immer mehr und mehr und da die Lauge durch die Bottiche von unten nach oben steigen muss, so ist das Versetzen der Filter nicht zu befürchten. Der Apparat kann durch Vermehren der Laugebottiche vergrössert werden, und würde die Wirkung desselben eben dieselbe bleiben, wie die des beschriebenen Apparates mit kleinerer Anzahl von Bottichen. Die Anwendung eines Schöpfrades ist durch dessen continuirliche Wirkung gerechtfertigt, dann durch dessen Einfachheit und Dauerhaftigkeit, derzufolge Reparaturen nur selten vorkommen werden. Die Mehle werden am vortheilhaftesten mittelst einer längs und seitwärts der Bottiche angelegten Bahn zugeführt, die ausgelaugten Rückstände darauf abgeführt.

G. Lunge[1]) beschreibt das Down'sche Verfahren der Reinigung des (aus den Kiesabbränden erhaltenen) Kupfers von Arsen. Bekanntlich enthalten die in der Schwefelsäurefabrikation angewendeten Erze oft Arsen in nicht unbeträchtlichen Mengen; ein erheblicher Theil davon geht in die Abbrände über (im Durchschnitt 0,5 Proc.) und wird bei dem nassen Extraktionsverfahren schliesslich mit dem Kupfer niedergeschlagen. Nun macht aber die Anwesenheit selbst von Spuren Arsen das Kupfer schon spröde und schadet sehr seiner Verkäuflichkeit. Es ist daher von Wichtigkeit, diese störende Substanz aus dem Kupfer zu entfernen, und dies geschieht denn auch erfolgreich in den der Tharsis-Gesellschaft gehörenden Fabriken durch einen von Down 1870 patentirten Process[2]). Das Verfahren besteht darin, dass die sauren Kupferlaugen, wie sie bei der Behandlung des chlorirten Röstgases nach dem bekannten Verfahren entstehen, mit so viel Kalk (ätzendem und kohlensaurem) behandelt werden, dass der grösste Theil der überschüssigen Säure neutralisirt wird. Nach der Patentbeschreibung soll man besser die Kupferlaugen in Berührung mit dem Kalk lassen, bis die in der Lösung zugleich mit dem Kupfer vorhandenen Eisensalze niederzufallen beginnen. Die Lösung wird dann in die Behälter abgelassen, wo die Fällung des Kupfers durch metallisches Eisen vor sich geht. Nach der Behauptung von Down würde durch sein Verfahren „der Ueberschuss von Säure neutralisirt und daher eine Ersparniss in dem zur Fällung des Kupfers dienenden Eisen bewirkt, während doch genug Säure in Lösung bleibt, um diese Fällung zu gestatten und zugleich das Arsen und Antimon in Lösung zu halten.“ Nach Down würden ferner „Arsen und Antimon nur dann zugleich mit dem Kupfer niedergeschlagen, wenn die Flüssigkeiten stark sauer sind, und würde daher nach seinem Verfahren das Kupfer frei von diesen Verunreinigungen erhalten.“ Während Kingzett nicht bezweifelt, dass das Verfahren in der Praxis gute Resultate gibt, erklärt er jedoch den Vorgang in einer von Down verschiedenen Weise. Dass Down wirklich sein Kupfer frei von Arsen bekommt, bezweifelt der Verf. um so weniger, als er selbst mehrmals die Laugen nach der Behandlung mit Kalk untersucht und sie immer frei von Arsen gefunden hat. Aber er kann nicht mit Down's chemischer Erklärung des Processes sich einverstanden erklären und hierin muss ihm der Ref. beistimmen. Down sagt, dass er die Laugen in Berührung mit dem Kalk lasse, bis die Eisensalze anfangen, gefällt zu werden; aber, obwohl nach Down dennoch sämmtliches oder das meiste Arsen und Antimon in Lösung bleiben, so ist es doch wahrscheinlicher, dass sämmtliches Arsen und Antimon durch das in diesem Stadium wiederfallende Eisenoxydhydrat ebenfalls mit niedergerissen werden. Nach Kingzett's eigenen Experimenten wird aus

1) G. Lunge, Dingl. Journ. CCXXIV p. 197 (im Auszuge Berg- und hüttenm. Zeit. 1877 Nr. 21 p. 179).
2) Jahresbericht 1871 p. 154.

solchen Kupferlaugen, sobald sie entweder mit hinreichend Kalk behandelt werden, um etwas Eisenoxyd zu fällen, oder auch direkt mit frisch gefälltem Eisenoxyde stets sämmtliches vorhandene Arsen zugleich mit dem Niederschlage entfernt, und zwar in einer dem Scheele'schen Grün analogen Verbindung, nur dass in dem letzteren Kupfer an die Stelle des Eisens tritt. Während die Formel von Scheele's Grün $CuHAsO_3$ ist, soll nach Kingzett die Formel des hier entstehenden Niederschlages $FeHAsO_3$ oder noch wahrscheinlicher $Fe_2(AsO_3)_2$ [1]) sein. Wenn diese Ansicht von dem Processe die richtige ist, dann ist es sicher vorzuziehen, die Behandlung mit Kalk nicht in denselben Behältern vorzunehmen, in denen man das Kupfer mit Eisen fällt, da sonst der Kupferniederschlag das arsenigsaure Eisen beigemischt enthalten würde. Das ist nicht unwichtig zu bemerken, da nach Down „die Neutralisirung theilweise oder ganz in den Fällungsgefässen geschehen kann" (vermuthlich aber nicht geschieht). Jedenfalls ist so viel sicher, dass das Verfahren, wenn in gewisser Weise ausgeführt, ausgezeichnete Resultate und arsenfreies Kupfer gibt. —

Um Kupfer bei seinem Ausschmelzen aus seinen Erzen frei von Arsen und Antimon zu erhalten, soll man nach S. C. Crocker [2]) (engl. Patent) zu dem zu verhüttenden Erze Zink oder eine Zinklegirung setzen. Das sich verflüchtigende Zink nehme Arsen und Antimon mit sich fort. Auch auf die Raffination von Kupfer sei das Verfahren anwendbar.

Hunt und Silliman [3]) construirten einen Doppelmuffelofen für silicatische Kupfererze. Indem wir auf die durch Abbildungen illustrirte Abhandlung verweisen, bemerken wir, dass die besten Resultate mit Anwendung von Kohlentheer erzielt wurden. Beim Ausziehen der Chargen oxydirt sich das reducirte Kupfer sofort und löst sich in diesem Zustande sofort im Hunt-Douglas-Bade (einer Mischung von Eisenchlorür und Chlornatrium) auf.

R. Fresenius [4]) bespricht die Bestimmung des Kupfers in den Pyriten und Abbränden (vergl. Schwefel).

Schnabel [5]) (in Breslau) theilt folgende Analysen von russischem Kupfer mit.

a) Des Jekaterinenburg'schen Münzhofes, aus dem Umschmelzen von Kupfermünzen alten Gepräges erhalten:

1) Kingzett schreibt $FeAsO_3$; aber da das Eisen nur zweiwerthig als Fe oder sechswerthig als Fe_2 auftreten kann, so muss man seine Formel verdoppeln.

2) S. C. Crocker, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1876 p. 220.

3) Hunt und Silliman, Dingl. Journ. CCXXIV p. 510.

4) R. Fresenius, Zeitschrift für analyt. Chemie 1877 p. 335; Berg- und hüttenm. Zeit. 1877 Nr. 28 p. 240; Chem. Centralbl. 1877 p. 470.

5) Schnabel, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1876 Nr. 49 p. 416.

	1.	2.
Unlöslicher Rückstand	0,016	0,019
Eisen	0,026	0,026
Silber	0,027	0,023
Blei	—	—
Nickel	—	—
Schwefel	—	—
Arsen	Spur	Spur
Antimon	0,087	0,101
Kupfer	99,844	99,831

b) In 4 Proben phosphorhaltigen Kupfers des Jekaterinenburg'schen Münzhofes wurden 3,77, beziehungsweise 5,60, 4,44 und 4,42 Proc. Phosphor gefunden.

c) Von Phosphor gereinigtes Kupfer des Jekaterinenburg'schen Münzhofes enthielt in 6 Proben:

	Kupferoxydul.	Phosphor.
1.	0,644	0,04
2.	0,692	Spur
3.	0,348	—
4.	0,249	Spur
5.	0,362	0,022
6.	0,215	0,048

d) Barrenkupfer der Spassk'schen Hütte enthielt in 2 Proben:

	1.	2.
Unlöslicher Rückstand	0,230	0,236
Schwefel	—	—
Silber	0,015	0,025
Blei	0,006	—
Eisen	0,105	0,063
Nickel	0,047	0,063
Arsen	0,180	0,512
Antimon	0,145	0,130
Sauerstoff	1,27	0,088
Kupfer	99,145	98,883

e) In zwei anderen Proben von Barrenkupfer der Spassk'schen Hütte wurden nur der Arsen- und Antimongehalt bestimmt.

	1.	2.
Arsen .	0,615 Proc.	1,173 Proc.
Antimon .	1,108 „	1,135 „

f) Garkupfer aus dem kleinen Garherde der Spassk'schen Hütte enthält:

Unlöslicher Rückstand .	0,265 Proc.
Arsen	0,959 „
Antimon	—
Schwefel	0,047 „
Eisen	0,021 „

g) Garkupfer aus dem Spleissofen der Spassk'schen Hütte enthielt:

Unlöslicher Rückstand .	0,890 Proc.
Arsen	0,840 „
Antimon	—
Schwefel	0,087 „
Eisen	0,024 „

Aus dem Verwaltungsberichte von der Mansfeld'schen kupferschieferbauenden Gewerkschaft zu Eisleben pro 1876 [1]) entnehmen wir folgende den Hüttenbetrieb betreffende Notizen.

Die *Produktion an Rohstein* betrug

auf Eckardt-Hütte . .	4995	Tonnen
„ Krug-Hütte . . .	7597	„
„ Kupferkammer-Hütte	7485	„
„ Sangerhäuser-Hütte	292	„

Die Tonne Rohstein enthielt im Durchschnitt

an Kupfer 28,38 Kilogrm.
„ Silber 0,13 „

100 Kilogrm. Kupfer enthalten 0,48 Kilogrm. Silber. Auf 100 Tonnen Rohstein werden bei der Abröstung und Condensation ausgebracht 40,6—45,0 Tonnen Schwefelsäure von 50° B. Auf der Kupferkammerhütte stellte man aus 4796 Tonnen Säure von 50° dar

3732 Tonnen von 60° B.
4028 „ „ 60° B.
3353 „ (= 67,060 Ctr.) von 66° B.

Der aus dem Rohstein erhaltene Spurstein enthielt

auf Eckardt-Hütte . . 76,1 Proc. Kupfer und 0,412 Proc. Silber
„ Kupferkammer-Hütte 75,2 „ „ „ 0,382 „ „

In der Entsilberungsanstalt wurden aus 1 Tonne Spurstein 3,6 Kilogrm. Feinsilber gewonnen, im Ganzen 31,088 Kilogrm. In den Rückständen von der Entsilberung der reichen Spursteine wurden pro 100 Kilogrm. Kupfer 0,0276 Kilogrm. Silber ermittelt.

Eine *Produktion an Schwarzkupfer* hat 1876 wegen ausschliesslicher Verarbeitung reicher Spursteine mit 75 Proc. Kupfergehalt nicht mehr stattgefunden. An Raffinadkupfer wurden 121,575 Ctr. dargestellt, dazu treten noch 4089 Ctr. Raffinad aus Abfällen und fremden Produkten [2]), so dass die Gesammtmenge des Mansfelder verkäuflichen Produktes 125,664 Ctr. beträgt [3]).

Was den *Mansfelder Metallhandel* im Jahre 1876 betrifft, so stellte sich der Silberpreis

im Januar auf 164 Mark pro Kilogrm.
„ Juli „ 142 „ „ „
„ December „ 166 „ „ „

An Raffinad-Kupfer wurden verkauft 6,269,063 Kilogrm. für 10,403,514 Mark, an Feinsilber 31,081 Kilogrm. für 4,891,370 Mark, an Schwefelsäure 5,826,655 Kilogrm. für 381,167 Mark, an Kupfervitriol 160,850 Kilogrm. zu 4943 Mark, an Eisenvitriol 14,092 Kilogrm. zu 838 Mark, an selenhaltigem Flugstaub 37,7 Kilogrm. à 28 Mark zu 1057 Mark.

Im Jahre 1868 [4]) theilten wir das vom k. bayer. Salineninspektor Ph. Rust angegebene Verfahren zum Schweissen von Kupfer mit, welches auf Anwendung von Phosphorsalz oder einer Mischung von

---

1) Verwaltungsbericht von der Mansfeld'schen kupferschieferbauenden Gewerkschaft in Eisleben pro 1877. Eisleben, Ernst Schneider 1877 (eingelaufen am 8. Mai 1877).

2) Es werden in Mansfeld an fremden Erzen etc. verarbeitet silberhaltige Kupfererze von Oberlahnstein, Barrenkupfer von Oker, serbisches Schwarzkupfer und kupferhaltige Pyrite von Rio tinto.

3) An Sprengmaterialien wurden 1876 in Mansfeld verbraucht 1175 Ctr. Dynamit und 686 Ctr. Schwarzpulver.

4) Jahresbericht 1868 p. 118.

phosphorsaurem Natron und Borsäure beruht. Rust[1]) hatte nun kürzlich dem Chemnitzer Gewerbemuseum einige schöne Proben von geschweisstem Kupfer überlassen, und theilte dabei mit, dass man, wie er gefunden, statt der angegebenen Schweissmittel mit gutem Erfolge auch Borsäure allein anwenden könne, und dass man dann die zum Schweissen nöthige Erhitzung ganz gut im Holzkohlenfeuer (wahrscheinlich auch im Steinkohlenfeuer oder doch im Koksfeuer) vornehmen dürfe, ohne die Gefahr des Misslingens gewärtigen zu müssen, das bei Anwendung der erstbezeichneten Schweissmittel stets alsdann eintritt, wenn eine Kohle die Schlacke, welche die Schweissstelle überzieht, unmittelbar berührt.

Die Kupferproduktion Russlands 1875 betrug

199,527 Pud.

In den Vorjahren hatte sich dieselbe gestellt wie folgt:

1869 =	259,803 Pud
1870 =	308,440 „
1871 =	260,007 „
1872 =	227,375 „
1873 =	223,282 „
Im Mittel =	255,781 Pud

Die Kupferproduktion des Jahres 1874 hat sich hiernach gegen die Durchschnittsproduktion der letzten 5 Jahre um 56,254 Pud und gegen die des Vorjahres um 23,755 Pud vermindert. Diese fortschreitende Abnahme der Kupferproduktion Russlands hat ihren Grund in Folge der Produktionsabnahme mehrerer grösserer Werke im Ural, besonders von Wiisk und Werch. Isetsk, sowie in der Betriebseinstellung des Polewskischen Werkes, und in der allmäligen Erschöpfung der Erzlagerstätten in der Kirgisen-Steppe. Auch wirkte die bedeutende Einfuhr von Kupfer und Messing aus dem Auslande hindernd auf die Entwickelung der Kupferindustrie.

Kupferlegirungen.

Nach einem französischen Brevet behandelt Grégoire[2]) (in Paris) Messing in einer mit Ammoniak gesättigten Atmosphäre und wandelt es dadurch in eine andere Legirung um, die er Ammonior nennt. (Wodurch sich das Ammonior von dem Messing unterscheidet und welche Vorzüge es vor letzterem habe, ist nicht angegeben. d. Redakt.)

Unter dem Namen Sideraphthit[3]) tauchte eine Art Neusilber auf, aus 66 Theilen Eisen, 23 Theilen Nickel, 4 Theilen Wolfram, 5 Theilen Kupfer bestehend.

Berti[4]) (in Paris) liess sich die Herstellung einer neuen weissen Legirung, Argometall genannt, für Frankreich patentiren. Sie wird

1) Ph. Rust, Deutsche Industriezeit. 1877 p. 308.
2) Grégoire, Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVII Nr. 9 p. 432.
3) Les Mondes 1877 Nr. 15; April 12; Chemic. News 1877 XXXV Nr. 910 p. 188.
4) Berti, Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVIII Nr. 1 p. 44.

erhalten durch Zusammenschmelzen von Kupfer, Nickel, Zinn, Zink, Braunstein und Eisenoxyd.

C. Himly[1]) (in Kiel) untersuchte *vier* Sorten Weissmetall. Es ergab sich das interessante Resultat, dass zwei davon Quecksilber enthielten. Die Zusammensetzung der Legirungen ist folgende.

I. Analyse der Metall-Composition sig. I. P. Specif. Gewicht 7,454. Schmelzpunkt 255° C.

Zusammensetzung:	
5,550	Quecksilber,
3,913	Kupfer,
0,099	Blei,
0,112	Eisen,
90,326	Zinn
100,000	

II. Analyse der Metall-Composition sig. F. A. E. Specif. Gewicht 7,392. Schmelzpunkt 245° C.

Zusammensetzung:	
4,600	Quecksilber,
4,070	Kupfer,
0,050	Blei,
0,071	Eisen,
91,209	Zinn
100,000	

III. Analyse der Metall-Composition sig. K. W. Specif. Gewicht 7,292. Schmelzpunkt 268° C.

Zusammensetzung:	
5,070	Antimon,
3,913	Kupfer,
1,000	Eisen,
0,091	Blei,
0,078	Schwefel,
89,848	Zinn
100,000	

IV. Analyse der Metall-Composition sig. F. C. Specif. Gewicht 7,404. Schmelzpunkt 295° C.

Zusammensetzung:	
6,575	Antimon,
8,545	Kupfer,
0,751	Blei,
0,140	Eisen,
83,999	Zinn
100,000	

H. de Ruolz und de Fontenay[2]) behaupten, schon seit 1854 Phosphor zur Herstellung von Phosphorbronze angewendet zu haben. Neuerdings stellen sie Phosphorkupfer mit 9 Proc. Phosphor her. Es ist stahlgrau, politurfähig, klangreich, spröde und kann stundenlang im Schmelzen erhalten werden, ohne Phosphor abzugeben.

1) Untersuchungen und Arbeiten aus dem Universitätslaboratorium Nr. I in Kiel. Von C. Himly. Kiel 1877 p. 12.

2) H. de Ruolz und de Fontenay, Compt. rend. LXXXIII p. 783; Monit. scientif. 1876 Nr. 420 p. 1263; Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVII Nr. 8 p. 381; Chemic. News 1876 XXXIV Nr. 886 p. 217; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 128; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1876 p. 1807; Dingl. Journ. CCXXIV p. 456.

Eine 0,3 Proc. Phosphor enthaltende Bronze ist härter als gewöhnliche Bronze und widersteht der Abnutzung besser.

Die Verwaltung der Graupener Zinnwerke (Böhmen) liefert neuerdings zur Darstellung von Phosphorbronze eine Verbindung von Phosphor mit Zinn (Phosphorzinn)[1], welche bei höchstmöglichem Phosphorgehalt auch bei beliebig wiederholtem Umschmelzen keinen Phosphor mehr abgibt. Bei dem Legiren von Kupfer mit Phosphorzinn sind keine anderen Vorsichtsmaassregeln zu beobachten, wie bei Anfertigung von gewöhnlicher Bronze. Da die verschiedenen Eigenschaften der Phosphorbronze abhängig sind von deren Zinn- und Phosphorgehalt, so wird das Phosphorzinn in zwei Sorten mit verschiedenem Phosphorgehalt dargestellt: Nr. 0 mit 5 Proc. und Nr. 1 mit $2^1/_2$ Proc. Phosphor. Diese beiden Sorten genügen, um den grössten Theil aller etwa vorkommenden gewünschten Mischungsverhältnisse darzustellen. Für ganz specielle Fälle liefert das Graupener Werk aber auch Zinn mit jedem 5 Proc. nicht übersteigenden Phosphorgehalt. Bei Benutzung des Graupener Phosphorzinns soll Phosphorbronze um 40 Proc. billiger hergestellt werden können, als dieselbe gegenwärtig im Handel zu haben ist, während gewöhnliche Bronze sich nur 8 Proc. billiger stellt, als die mit Phosphorzinn dargestellte Phosphorbronze.

Um heissgelaufene Lager abzukühlen, soll man nach einer Mittheilung von Heeren[2]) eine Mischung von Schwefel und Fett zur Anwendung bringen. Der bei der Erhitzung des Lagers entstehende feine Metallstaub, welcher Lagerschale und Zapfen stark angreift, verbindet sich nämlich mit dem Schwefel zu Schwefelmetall, welches weich und schmierig wird und daher keinen Reibungswiderstand bietet[3]).

Stahlbronze von Uchatius[4]). Angesichts der irrigen Angaben, die über die Stahlbronze in den technischen Zeitschriften des Jahres 1877 veröffentlicht wurden, wird es am Platze sein, zur Richtigstellung der Frage über die Natur der Stahlbronze folgende Notizen zu geben. Bekanntlich hat sich das österreichische Heer bei der Umgestaltung seiner Artillerie genöthigt gesehen, auf die Anwendung von Gussstahl als Geschützmaterial zu verzichten, weil es denselben im Inlande nicht in erforderlicher Menge und Güte haben konnte und sich durch Beziehen vom Auslande nicht in Abhängigkeit setzen wollte. So entschloss man sich nothgedrungen, das schon vorhandene Material, die Geschützbronze, bestehend aus 9 Theilen Kupfer und 1 Theil Zinn, bei

1) Berg- und hüttenm. Zeit. 1877 Nr. 24 p. 206; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 208.

2) Heeren, Uhland's Construkteur 1877 Nr. 9 p. 178.

3) Ob diese Erklärung richtig ist, sei dahingestellt. Thatsache ist es, dass das vorgeschlagene Mittel seinen Zweck erfüllt, wie ich und meine Freunde H. Wedding, Althans, Mosler, Seelhorst, Koch, Hörnicke, Haniel u. A. bei unserer Ueberfahrt von England nach Nordamerika auf unserem Dampfer im April 1876 mehrfach uns zu überzeugen Gelegenheit hatten. R. Wr.

4) Vergl. Jahresbericht 1875 p. 215.

der Rekonstruktion beizubehalten und nur in etwas zweckmässigerer Weise zu verwenden. Bei der alten Geschützguss-Methode wurde bekanntlich die geschmolzene Bronze in aufrechtstehende Lehm- oder Sandformen voll hineingegossen, wobei man über der Geschützform noch einen sogenannten Gusskopf aus flüssigem Metall anbrachte. Derselbe war dazu bestimmt, durch sein Gewicht das unter ihm befindliche, im Erstarren begriffene Geschützmetall zusammenzupressen und dadurch eine grössere Dichtigkeit desselben zu bewirken. Später wurde der Gusskopf abgeschnitten und wieder eingeschmolzen.

Bei diesem bisher in den meisten Giessereien angewandten Verfahren, des Vollgusses, das zuerst 1744 durch Maritz auf der Giesserei der französischen Marine statt des bis dahin üblichen Hohlgusses über einen Kern eingeführt wurde, findet die Erstarrung des flüssigen Metalles zuerst an den Wänden der Form und zuletzt im Innern der Masse statt, wovon die Folge ist, dass das äussere Metall gleichförmiger und dichter, das innere aber poröser ist und oft grosse Partieen einer weichen, an Zinn reichen Legirung, die sogenannten Zinnflecken, ausgeschieden enthält. Wegen der geringeren Härten der Metalltheile an der Seele des Geschützes erhielt dasselbe bei den platten Kanonen leicht Vertiefungen, Kugellager, und bei den gezogenen, wie z. B. 1859 bei dem französischen System La Hitte, tiefe Rinnen, die durch die Führungsknöpfe der Geschosse eingeschnitten wurden und die Rohre unbrauchbar machten.

Diesen Uebelständen suchte man nun in Oesterreich zu entgehen, indem v. Uchatius, Direktor des Wiener Arsenals, ein Verfahren zusammenstellte, dessen Componenten indessen von Anderen erfunden und erprobt waren. Um nämlich im Innern des Rohres ein dichteres und härteres Metall zu erhalten, wandte sich seit 1862 der Nordamerikaner Rodman wieder dem „Hohlgusse“ zu, indem er über einen hohlen eisernen Kern goss, durch den fortwährend Wasser gepumpt wurde. Das flüssige Metall, Gusseisen und Bronze, erstarrte daher zuerst rund um den Kern und zuletzt in der Nähe der Formwand, und man erhielt so ein dichtes und hartes Metall in der Seele des Geschützrohres. Ferner hatte seit 1865 Joseph Whitworth[1]) in England bei dem Giessen grosser Stahlblöcke statt des verlorenen Gusskopfes einen Pressstempel angewandt, der genau auf die Form passte und während des Erstarrens durch hydraulische Pressen mit grosser Gewalt auf die Oberfläche des heissen Metalles gedrückt wurde. Beide Verfahren zusammen eignete sich nun v. Uchatius für den neuen Geschützguss aus Bronze (mit einem geringen Zusatze von Phosphor ? d. Redakt.) an. Er führte den Hohlguss über den wassergekühlten Eisenkern (Rodman's Verfahren) ein und liess die Erstarrung unter hydraulischem Drucke (Whitworth's Verfahren) vor sich gehen, und gab dem so erhaltenen, härteren und dichteren Geschützmetalle den Namen Stahlbronze. Bei

1) Jahresbericht 1867 p. 89; 1871 p. 82.

dieser Geschützfabrikation kann daher weder von einer „Erfindung“, noch von einem „Geheimnisse“ die Rede sein. Uebrigens ist anzuerkennen, dass Oesterreich, indem es aus der Noth eine Tugend machte, ein besseres Geschützmaterial erhalten hat, als es bis dahin besessen hatte. Gleichwohl kann es keinen Vergleich aushalten mit den Geschützen aus Gussstahl, zu denen auch, nach der Ansicht competenter Richter, Oesterreich in nicht langer Zeit wird übergehen müssen, zumal bei den Geschützen grossen Kalibers, wenn es seine Artillerie auf der Höhe der Zeit halten will. (*βδ*) —

Galvanotechnik.

Eduard Ebermayer[1]) (in Nürnberg) theilte seine Erfahrungen über das galvanische Vergolden mit Hülfe von Ferrocyankalium mit. Ist man genöthigt, viel mit cyankaliumhaltigen Bädern zu arbeiten, so empfindet der Eine mehr, der Andere weniger den schädlichen Einfluss derselben auf seine Gesundheit. Man hat daher schon lange dahin getrachtet, das gefährliche Cyankalium ganz auszuschliessen; am leichtesten lässt es sich noch bei der galvanischen Vergoldung vermeiden, wie nachfolgende Versuche zeigen.

1. Bad. Nachdem die verschiedensten vorhandenen Vorschriften geprüft worden waren, wurde ein Bad auf folgende Weise bereitet: 100 Grm. Gold werden in Salpeter-Salzsäure gelöst, abgedampft, bis alle überschüssige Säure verjagt ist, und die Goldlösung auf 1 Liter verdünnt. Weiter bringt man in einen emaillirten eisernen Topf oder eine Schale, die etwa 4 Liter fasst, 300 Grm. gelbes Blutlaugensalz, 100 Grm. kohlensaures Kali und 50 Grm. Salmiak, füllt den Topf mit Wasser so weit, dass die Flüssigkeit beim spätern Kochen nicht überlaufen kann und erwärmt, bis alles gelöst ist und die Flüssigkeit 30 bis 40° hat. Zu dieser erwärmten Flüssigkeit fügt man dann 200 Cubikcentim. der obigen Goldlösung, enthaltend 20 Grm. Gold. Das Eingiesen ist langsam vorzunehmen, weil ein Aufbrausen erfolgt; die ganze Flüssigkeit färbt sich blau, entweder von fein zertheiltem Gold oder, was wahrscheinlicher, von löslichen blauen Cyanverbindungen. Dann setzt man sie wieder auf's Feuer und lässt sie 20 bis 30 Minuten kochen; die blaue Farbe verschwindet und Eisenoxyd wird ausgeschieden. Nach dem völligen Erkalten wird filtrirt und die Vergoldungsflüssigkeit auf 5 Liter gebracht. Das Bad leitet nicht gut und scheidet beim Gebrauch fortwährend an den Anoden Eisenoxyd aus. Um es leitender zu machen und das Ausscheiden von Eisenoxyd zu vermeiden, fügt man kleine Mengen von Cyankalium hinzu, die das Eisenoxyd wieder auflösen und in gelbes Blutlaugensalz verwandeln. Es darf jedoch selbst beim Er-

1) Eduard Ebermayer, Dingl. Journ. CCXXIV p. 631; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 317.

wärmen kein Geruch nach Blausäure auftreten. Wenn das Bad keine schöne Vergoldung mehr liefert, was gewöhnlich schon eintritt, wenn 0,4 des Goldes niedergeschlagen ist, so fügt man wieder 200 Cubikcentim. der Goldlösung hinzu und verfährt ebenso wie bei der Herstellung des Bades. Auf diese Weise kann man das Bad 3 bis 4 Mal erneuern, ohne neue Salze hinzuzufügen. Erst bei späteren Erneuerungen fügt man 0,1 Theil obiger Salze, also 30 Grm. Blutlaugensalz, 10 Grm. kohlensaures Kali und 5 Grm. Salmiak hinzu. Die Erneuerungen kann man so lange fortsetzen, als man noch eine schöne Vergoldung erhält.

Aus unbrauchbaren Vergoldungs-Flüssigkeiten gewinnt man das Gold durch den galvanischen Strom vollständig wieder. Zu dem Zwecke hängt man eine grosse, etwa 40 bis 50 Centim. lange und 8 bis 10 Centim. breite blanke Kupferplatte an den Zinkpol in das Bad ein. Die Platte muss vollkommen untertauchen oder sie muss gewendet werden. Es treten nämlich immer oberhalb der Flüssigkeit an der Kupferplatte störend wirkende Kupferverbindungen auf. Wenn die Platte aber ganz untertaucht, können sie nicht auftreten, ebenso, wenn zuerst der eine Theil der Platte vergoldet ist. Oefteres Wenden der Platte ist schon deshalb zu empfehlen, weil sich immer entgegengesetzt den Aufhängungsstellen eine grössere Menge Gold niederschlägt. Damit das von der Platte abfallende Gold sich nicht mit Unreinigkeiten, Eisenoxyd des Bades, mengt, ist es nothwendig, das Bad vor dem Entgolden zu filtriren. Das Entgolden wird kalt vorgenommen und muss dabei das Bad fortwährend durch Cyankalium leitend erhalten werden. Anfänglich wird das Gold hellbraun niedergeschlagen, dann aber dunkelbraun. Wenn man merkt, dass das Bad nahezu erschöpft ist, so probirt man mit eingehängten kleineren blanken Kupferstreifen und lässt den Strom so lange wirken, als noch Veränderungen auf dem Kupferblech vor sich gehen. Die letzten Niederschläge haben eine solche schmutzige Farbe, dass man sie nicht mehr als Gold erkennen würde. Erst wenn alle Metalle niedergeschlagen sind, wird das gelbe Blutlaugensalz zersetzt und Berlinerblau abgeschieden. Dann unterbricht man den Strom, lässt das pulverförmig an der Platte hängende Gold in's Bad fallen, giesst die darüberstehende Flüssigkeit behutsam ab und wäscht aus. Das Berlinerblau, als viel leichter wie Gold, geht mit dem Waschwasser fort. Von der Kupferplatte wird hierauf das daran hängende Gold abgeschabt. Wenn auch noch etwas Gold an der Kupferplatte hängen bleibt, so ist dies kein Verlust, weil man immer diese Platte zum Entgolden nehmen kann. Zur Scheidung des unreinen Goldes schickt man es an eine Münze oder an eine Scheideanstalt. Wenn sich gebrauchte Goldbäder in grosser Menge ansammeln, so ist das Abdampfen vorzuziehen.

2. Vergolden. Das beschriebene Bad verwendete der Verf. hauptsächlich zum Vergolden der leonischen Drähte und Gespinnste. Diese Drähte sind versilberte Kupferdrähte und müssen so stark vergoldet werden, dass sie noch weiter gezogen oder plattgedrückt (geplättet) werden können. Aus den stärkeren Drähten werden auch Flitter ge-

schlagen. Die Drähte werden zuerst spiralförmig aufgewickelt, die Spirale der Länge nach aufgeschnitten, wodurch sie in kleine Ringe zerfällt, welche dann mit einem polirten Hammer auf einem Ambos platt geschlagen werden; dadurch entstehen dünne Blättchen mit einem Loch in der Mitte, die Flindern oder Flittern.

Wenn ein galvanisch vergoldeter Draht so stark angestrengt werden kann, dass das Gold sich gleichmässig mit dem Kupfer ausdehnt, so ist dies gewiss ein Zeichen einer haltbaren Vergoldung. Eine solche gut ausgeführte galvanische Vergoldung kommt der Feuervergoldung vollkommen (? d. Redakt.) [1]) gleich und hat als Vorzug die grössere Billigkeit. Bei der Feuervergoldung nämlich bildet sich immer zwischen der Goldoberfläche und dem Kupferkern eine goldhaltige Silberschicht. Bei der galvanischen Vergoldung dagegen sitzt das Gold unmittelbar auf dem versilberten Kupfer auf. Die galvanische Vergoldung ist nur deshalb so sehr in Misskredit gekommen, weil man mit sehr kleinen Goldmengen grosse Oberflächen vergolden kann, welche anfänglich eine recht schöne Goldfarbe haben, sich aber sehr bald abnutzen.

Wenn Gespinnste, d. h. Baumwoll- oder Seidenfäden, welche spiralförmig mit ausgeplättetem Silberdraht (Plätt) umwunden sind, vergoldet werden, so wird nur die obere Seite des Plätts vergoldet, die auf dem Faden aufliegende Seite dagegen nicht. Es ist daher einleuchtend, dass man beim Vergolden der Gespinnste nur die Hälfte des Goldes braucht. Man kann aber auf die Gespinnste keine so starke Vergoldung bringen als auf Draht, der noch ausgeplättet wird, weil sonst der Glanz darunter leidet; dagegen kann man immer noch eine so hochgelbe Farbe geben, wie man sie nur bei Anwendung von sehr stark vergoldetem Plätt erreichen kann. Mit der halben Goldmenge lässt sich wenigstens die Farbe einer drei- bis vierfach so hohen Vergoldung herstellen, als wenn man vergoldeten Plätt anwendet.

Die Vergoldung selbst wird in der Weise ausgeführt, dass die Drähte durch das Goldbad laufen; durch die Ziehvorrichtung kann jede gewünschte Schnelligkeit erzielt werden. Das Goldbad wird auf 40 bis 50° erwärmt angewendet, und sind zum Erwärmen die Petroleum-Kochapparate sehr zu empfehlen, wenn man nicht Gas zur Verfügung hat; auch sind Ligroinlämpchen bei kleineren Einrichtungen sehr bequem. Als Anoden verwendet Ebermayer Goldbleche, die durch Cyankalium stets blank zu erhalten sind; er arbeitet mit sechs 20 Centim. hohen Bunsen'schen Elementen, die durch spiralförmige Kupferdrähte mit einander verbunden sind.

3. Farbe und Menge des niedergeschlagenen Goldes. Nirgends kann man die Stärke und Farbe der Vergoldung so gut beobachten, als beim Vergolden von Drähten, weil man die Drähte mit jeder beliebigen Schnelligkeit durch das Bad ziehen und die gleiche Vergoldung so oft

---

1) Vergl. die Arbeit von Barral über die Unterschiede zwischen galvanischer und Feuervergoldung, Journ. f. prakt. Chemie XLI p. 411.

wiederholen kann, als man will. Wendet man die Vergoldung kalt an, so erzielt man eine helle Vergoldung und unter sonst gleichen Umständen bei erwärmter Lösung eine dunklere Vergoldung. Die hellere Vergoldung ist dadurch bedingt, dass die Goldschicht eine schwächere ist. Bei eingeschalteter Magnetnadel erhält man unter gleichen Umständen beim erwärmten Bad einen grösseren Ausschlag als beim kalten. Daraus folgt, da beim warmen Bad das niedergeschlagene Gold hochgelber ist als beim kalten, dass die Farbe des Goldes bedingt ist durch dessen grössere Menge.

Dies kann noch auf eine andere Weise bewiesen werden. Lässt man Silberdraht bei einem schwachen Strome durch ein kaltes Bad laufen, so wird der Draht beim ersten Durchlaufen grün, das zweite Mal gelblich grün, dann hellgelb, und durch fortgesetztes Durchlaufen erhält man endlich eine hochgelbe Vergoldung. Wendet man unter gleichen Umständen eine erwärmte Lösung an, so erreicht man die hochgelbe Vergoldung viel schneller. Wendet man ferner eine kleine Anode an oder hängt eine grosse Anode nur wenig in's Bad, so erhält man eine helle Vergoldung. Nimmt man aber eine grosse Anode oder hängt sie tiefer in's Bad, so entsteht eine hochgelbe Vergoldung. Die Magnetnadel wird in letzterem Fall aber auch mehr abgelenkt als im ersteren Fall. Aus diesen Beobachtungen ergeben sich als Bedingungen für die Vergoldung von Drähten, um in einer bestimmten Zeit möglichst viel zu leisten: Anwendung eines starken Stromes und von Anoden mit grosser Oberfläche, ferner Erwärmung des Bades.

Man soll aber nicht glauben, dass eine hochgelbe Vergoldung schon eine dauerhafte ist. Erst wenn man sich überzeugt hat, dass hochgelb vergoldete Drähte das Ziehen und Ausplätten aushalten, ist man sicher, dass genug Gold niedergeschlagen ist. Heller wird das Gold immer; bei zu schwacher Vergoldung verschwindet es aber oft ganz. Hat das Gold aber die reine Goldfarbe erreicht, so wird es nicht mehr dunkler, wenn auch die Vergoldung weiter fortgesetzt wird; es kann deshalb durch Ansehen nicht beurtheilt werden, wie stark die Vergoldung ist.

Eine grosse Reihe von Versuchen, die Ebermayer anstellte, um zu ermitteln, ob aus der Abnahme der Goldanoden auf die Menge des niedergeschlagenen Goldes geschlossen werden kann, ergaben die entgegengesetzten Resultate, und führte zu dem Schluss, dass in einem Goldbad, welches viel Gold enthält, wenig von den Anoden gelöst wird, dass aber, wenn das Goldbad ärmer an Gold wird, die Anoden stärker angegriffen werden. Man kann daher, wenn man die Bäder immer goldreich hält, die Goldanoden ganz entbehren und blos mit Platinanoden arbeiten. — Da man aus der Goldabnahme der Goldanoden keinen Schluss auf das niedergeschlagene Goldquantum ziehen kann, so ermittelt der Verf. die Goldmenge in bekannter Art durch Ablenkung der Magnetnadel.

Nach A. Bertrand[1]) lässt sich ein galvanischer Ueberzug aus Wismuth und Antimon leicht unter Anwendung von einem Bunsen'schen Elemente herstellen, wenn man als Bad die in schwach mit Chlorwasserstoff angesäuertem Wasser ohne Zersetzung löslichen Doppelsalze benutzt, welche Chlorwismuth und Chlorantimon mit Chlorammonium bilden. Das Bad muss bei gewöhnlicher Temperatur, nicht erwärmt, benutzt werden.

O. Silvestri[2]) bringt Notizen über galvanische Vernickelung und theilt darin die Zusammensetzung von Bädern mit, in welchen sich Sulfat, Nitrat und Chlorür am besten zur galvanischen Vernickelung anderer Metalle eignen und bespricht ferner die Bedingungen, welche man bei Anwendung dieser Bäder einzuhalten hat.

Ueber das elektrolytische Vernickeln liegen ferner Bemerkungen von Martius[3]), von Seelhorst[4]), von dem Bayer. Gewerbemuseum[5]) u. s. w. vor. Auch über das Verkobalten auf elektrolytischem Wege liegen Mittheilungen vor von G. W. Beardslee[6]) und von Seelhorst[7]).

Fr. Heeren[8]) äussert sich über galvanoplastische Versuche. Der Ausführung galvanoplastischer Arbeiten tritt nicht selten die Schwierigkeit entgegen, dass das Kupfer, wenn die Form bedeutende Vertiefungen enthält, sich an allen vorspringenden Stellen rasch und in Menge absetzt, während die Vertiefungen gewöhnlich mehr oder weniger ungedeckt zurückbleiben. Auf Grund längerer Versuche empfiehlt der Verf. folgende drei Methoden zur Vermeidung dieses Uebelstandes:

1) Es wurde eine Gypsform mit einer röhrenförmigen, etwa 5 Centim. betragenden Vertiefung, nachdem sie mit Wachs getränkt und gut graphitirt worden, in eine mit verdünnter Schwefelsäure (10 Vol. Wasser auf 1 Vol. Schwefelsäure) gefüllte Schale gelegt, in welcher sich auch eine als Anode dienende Kohlenplatte befand, der negative Leitungsdraht bis auf den Boden der Vertiefung herabgeführt, so dass

---

1) A. Bertrand, Journ. de pharm. et de chim. XXII p. 103; Compt. rend. LXXXIII p. 854; Industrie-Blätter 1877 Nr. 8 p. 62; Chem. Centralbl. 1876 p. 56.

2) O. Silvestri, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 889; Chem. Centralbl. 1877 p. 458.

3) Martius, Aus den Verhandl. zur Beförderung des Gewerbfleisses 1877 durch Württemberg. Gewerbebl. 1877 Nr. 15 p. 148.

4) Seelhorst, Deutsche Industriezeit. 1877 p. 219.

5) Mittheil. des Bayer. Gewerbemuseums in Nürnberg 1877 Nr. 16 p. 61 (vergl. auch Württemberg. Gewerbl. 1877 Nr. 31 p. 313).

6) G. W. Beardslee, Industrie-Blätter 1876 Nr. 45 p. 402.

7) Seelhorst, Deutsche Industriezeit. 1877 p. 219.

8) Fr. Heeren, Mittheil. des Gewerbevereins für Hannover 1876 p. 225; Dingl. Journ. CCXXIV p. 106; Industrie-Blätter 1877 Nr. 5 p. 38; Chem. Centralbl. 1877 p. 397.

er die Graphitirung hier berührte, und nun etwas Kupfervitriol in kleinen Krystallen hineingeworfen. Zwei kleine Daniell'sche Elemente lieferten den elektrischen Strom. Von Zeit zu Zeit wurde etwas Kupfervitriol nachgeworfen, bis sich annehmen liess, dass sich der untere Theil der Vertiefung hinreichend stark mit Kupfer bedeckt habe, worauf dann durch allmälig vermehrte Füllung mit Vitriolkrystallen die Verkupferung bis zur Mündung der Vertiefung hinauf fortgesetzt wurde. Hätte man die Vertiefung gleich Anfangs mit Vitriolkrystallen oder Vitriollösung gefüllt, so würde zwar auch der Absatz des Kupfers am Boden da, wo der Leitungsdraht die Graphitirung berührte, begonnen haben, er würde aber rasch an den Seitenwänden emporgestiegen sein, und es würde sich fortan nur in den oberen, der Anode näheren Regionen, nicht aber in der Tiefe Kupfer abgesetzt haben.

2) Das vorstehende Verfahren, die Verkupferung vom Boden aus zu beginnen und erst durch successives Nachschütten von Kupfervitriol nach und nach zu den höheren Schichten fortzuschreiten, lässt sich in der Weise vereinfachen und umkehren, dass man gleich Anfangs die ganze Vertiefung bis an den Rand mit Kupfervitriol füllt und den negativen Leitungsdraht nicht auf den Boden herabführt, sondern ihn in der Nähe des Randes mit der Graphitirung in Berührung bringt. Es beginnt nun der Absatz des Kupfers zuerst oben am Rande und dauert hier so lange fort, als noch Kupfer vorhanden ist. Sobald aber die oberen Schichten der Flüssigkeit erschöpft sind, wendet sich der Strom der tieferen zu, wo sich nun ebenfalls die Seitenwände mit Kupfer bekleiden, und so geht es bis zum Boden fort. Eine zweite Füllung verdoppelt dann die Stärke der Kupferschicht etc., ja es lässt sich selbst die Dicke des einer jeden Füllung entsprechenden Kupferabsatzes annähernd berechnen.

3) Das dritte, nach des Verf.'s Erachten beste Verfahren ist wieder etwas anders. Man füllt die ganze, natürlich gut graphitirte Höhlung bis an den Rand mit Kupfervitriol und bringt den negativen Leitungsdraht ebenfalls oben, nahe unter dem Rand mit der Graphitirung in Berührung, worauf dann der Absatz des Kupfers oben beginnt. Nun aber statt, wie bei dem vorigen Verfahren 2, das Nachfüllen so lange auszusetzen, bis sämmtlicher Vitriol zersetzt worden, hält man die Höhlung durch öfteres Nachfüllen so lange ganz gefüllt, bis der Kupferabsatz oben bis zu der gewünschten Stärke angewachsen ist. Von nun an hält man die Füllung auf etwa $^3/_4$ der Höhe, dann auf $^1/_2$ u. s. f., um successiv den Kupferabsatz den tieferen Regionen zuzuführen; denn da in den oberen Regionen sich nur noch kupferfreie Säure findet, hört hier das Wachsthum der Verkupferung und mit ihm der Durchgang des elektrischen Stromes auf, der sich nun den tiefer liegenden Schichten zuwendet. Bei diesen Methoden ist die Form von kupferfreier Säure umgeben und überdeckt, und es wird nur in die auszukleidenden Höhlungen der erforderliche Kupfervitriol in zerkleinerten Krystallen eingeworfen.

Literatur.

1) The Art of Electro-Metallurgy, including all known Process of Electro-Deposition. By G. Gore. London 1877. Longmans, Green & Co.

Blei.

F. Fischer[1]) (in Hannover) lieferte ein eingehendes Referat über die Beiverhüttung in Mechernich.

Schweitzer[2]) bestimmte das specifische Gewicht des Bleies. Es ergab sich, als Verf. aus reinem Bleisulfat reducirtes Blei schmolz und in eine Form goss, dass das Blei aus der Mitte des Barrens ein grösseres spec. Gew. hatte als vom Rande, welches beim Hämmern zunahm. Das spec. Gew. des Bleies bei $+ 4^0$ C. lässt sich bestimmen nach der Formel

$$x = \frac{a(1 + \delta.cw)}{1 - (\delta.cl)}$$

worin a das spec. Gew. des Bleies bei t^0 Temperatur, δ die Differenz zwischen t^0 und 4^0 C., cw Coëfficient der cubischen Expansion des Wassers für 1^0 C., cl Coëfficient der cubischen Ausdehnung des Bleies für 1^0 C. = 0,000089. Der Werth für $\delta.cw$ ergibt sich aus der Kopp-'schen Tabelle und beträgt z. B. bei 10^0 C. = 0,00025, bei 25^0 C. = 0,00284. In nachstehender Tabelle sind die mit b bezeichneten Sorten die gleichen wie a, nur gehämmert, und haben bei 4^0 C. folgende

spec. Gewichte:			Analysen:		
			2a	3a	4a
1a	11,345				
1b	11,358	Pb	99,9929	99,9906	99,9404
1c	11,356	Ag	0,0001	0,0003	0,0009
2a	11,358	Bi	0,0034	0,0052	0,0555
2b	11,376	Cu	0,0004	0,0006	0,0002
3a	11,358	Sb	0,0011	0,0013	0,0013
3b	11,377	Sn	0,0001	0,0001	—
4a	11,344	Fe	0,0003	0,0012	0,0014
4b	11,369	Zn	0,0007	0,0007	0,0003

Es wurden folgende Analysen von Blei, Bleiglätte und Bleiprodukten[3]) veröffentlicht:

1) Pribramer Hartblei analysirt von Lill.

Blei	83,68
Antimon . . .	15,39
Arsen . . .	0,94
Kupfer . . .	0,17
Eisen	0,05
Silber . . .	0,014

---

1) F. Fischer, Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1876 p. 308; Dingl. Journ. CCXXII p. 251.

2) Schweitzer, Americ. Chemist 1876 VII Nr. 5 p. 174; Berg- und hüttenm. Zeit. 1877 Nr. 20 p. 171; Chem. Centralbl. 1877 p. 511; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 148.

3) Berg- und hüttenm. Zeit. 1877 Nr. 20 p. 81.

2) Pribramer ordinaire (a) und rothe Glätte (b).

	a.	b.
Bleioxyd	97,88	98,19
Kupferoxyd	0,24	0,23
Silberoxyd	0,002	0,002
Antimonige Säure	0,26	0,22
Arsenige Säure	Spr.	Spr.
Thonerde und Spuren von Eisenoxyd	0,07	0,07
Kalk	0,24	0,19
Magnesia	Spr.	Spr.
Schwefelsäure	0,10	0,16
Glühverlust (Kohlensäure)	0,66	0,48
	99,452	99,542

3) Bleiprodukte von k. ungarischer Hütte in Oláhposbanya analysirt von Schneider. a. Von der ersten Entsilberung (Kupferauflösung); b. von der 2. Entsilberung; c. von der Reichverbleiung; d. aus den Bleien a., b. und c. gewonnenes Weichblei, mittelst Entsilberung durch Zink erhalten und raffinirt durch schwefelsaures Bleioxyd und Kochsalz

	a.	b.	c.	d.
Wismuth	0,050	0,119	0,010	0,135
Kupfer	0,088	0,783	0,503	0,003
Antimon	0,207	0,010	1,878	—
Eisen	0,003	0,002	0,014	0,0014
Silber	0,177	0,100	0,376	0,006
Gold	Spr.	Spr.	0,0437	—

Als Mittel gegen Vergiftung durch Bleidämpfe empfiehlt Melsens[1]) Jodkalium, welches die vom Organismus aufgenommenen Bleiverbindungen löse und durch den Harn abscheide.

Die Blei-Produktion in Russland im Jahre 1877 betrug

81,150 Pud.

In den 5 Vorjahren betrug dieselbe

1869 = 65,092 Pud
1870 = 100,653 „
1871 = 97,963 „
1872 = 74,662 „
1873 = 57,606 „

Im Durchschnitt = 79,195 Pud

Da die Gewinnung des Bleies mit der des Silbers in engem Zusammenhange steht, so sind die Gründe der Abnahme der Produktion die nämlichen, wie die beim Silber (vergl. Seite 110) aufgeführten.

Zink.

Max Georgi[2]) liefert schätzbare Beiträge zur Kenntniss der oberschlesischen Zinkhütteninindustrie. Wir geben die

1) Melsens, Iron 1877 Nr. 231 p. 741; Berg- und hüttenm. Zeit. 1877 p. 236.

2) Max Georgi, Berg- und hüttenm. Zeit. 1877 Nr. 9 p. 71; 10 p. 78; 12 p. 97.

Arbeit im Auszuge. Die Erze, welche man in Oberschlesien auf Zink verhüttet, sind bekanntlich Galmei mit durchschnittlich 11—15 Proc. und Blende mit 25—30 Proc. Zink. Ersterer wird auf gewöhnliche Weise calcinirt, letztere geröstet in Freiberger Fortschaufelungsöfen oder auch, und zwar allein auf Reckehütte bei Schoppinitz, in Hasencleveröfen[1]). Man kuppelt, wenn möglich in beiden Fällen, vier Oefen zu einem Massiv, um mit Gewinn gemeinschaftlicher Kanäle für Abzug der Gase und zum Theil auch des gerösteten Gutes gleichzeitig an Raum zu sparen. Ein Hasenclever-Ofen von den patentirten Dimensionen mit Treppenrostfeuerung röstet in 24 Stunden bei Verbrauch von 40 Ctr. Klarkohlen 70 Ctr. Blende auf 1 Proc. Schwefel ab, wobei 5 Arbeiter thätig sind, und zwar in 12stündiger Schicht je einer auf der „heissen", einer auf der „kalten" Seite krählend und fortschaufelnd, während einer von einer Treppe aus, die zwischen zwei Thürmen emporführt, diese zwei gleichzeitig inspicirt. Das Erz wird durch ein Wasserrädchen continuirlich in die Muffel ausgetragen, um von dieser mit einem Schwefelgehalte von 10—12 Proc. nach dem direkt befeuerten Herde zu gelangen und dort bis auf 1 Proc. Schwefel abgeröstet zu werden. Der Hasencleverofen gestattet im Allgemeinen nur eine Korngrösse von 3 Millim.; gröberes Korn gibt unvollständigere Abröstung, kleineres rutscht schwer continuirlich auf der schiefen Ebene. Doch können geringere Quantitäten des letzteren, wie sie zuweilen von der Aufbereitungsanstalt geliefert werden, durch zweckmässige Gattirung mit gröberem Gute auch mit durchgesetzt werden. Die Zerkleinerung geschieht, um den Fall von Staub möglichst zu beschränken, nur allmälig durch eine Combination eines Steinbrechers mit einem Grob- und Feinwalzwerk. Für die Fortschaufelungsöfen wird ein Korn von ca. 2 Millim. verwendet, und es dient dann als Zerkleinerungsmaschine meist eine Kollermühle. Auf einer solchen Mühle betragen die Mahlkosten z. B. in Silesiahütte pro 1 Ctr. Erz 8 bis 10 Pf. Die Herdbreite, beschränkt für bequeme Handhabung der Gezähe, ist 2,50 Meter. Eine grössere Herdlänge hat zwar den Vortheil, grössere Erzposten aufgeben und damit die Wärme der Feuergase besser ausnutzen zu können; dagegen wird dann die Arbeit für einen Mann zu schwer oder, will man nicht einen zweiten Röster anstellen, die Entschwefelung unvollständig, und wie schädlich ein Rückhalt an Schwefel für das Ausbringen ist, braucht hier nicht erörtert zu werden. Andererseits ist es nicht zu empfehlen neben dem Röster einen besonderen Heizer z. B. für mehrere Oefen anzustellen, da jener die erforderliche Temperatur sicher viel besser zu bemessen weiss. Auf Antonien- und Godullahütte beträgt die Herdlänge 7,25 Mtr. und man röstet unter einem Bedarf von 4 Arbeitern bei einem Verbrauch von 30 Ctr. Klarkohlen in 24 Stunden 64 Ctr. Blende auf 1 Proc. Schwefel ab. Da-

1) Vergl. Jahresbericht 1871 p. 208; 1872 p. 229; 1874 p. 226; 1876 p. 297.

gegen hat man auf Silesiahütte die Herdlänge verringert auf 5,65 Mtr. und setzt unter Ersparung zweier Arbeiter in 24 Stunden 60 Ctr. Blende durch; nur für Blendeaufgeben und Kohlenanfahren werden besondere Leute gehalten. Ebendaselbst ist folgende, dem Augenschein nach ganz praktische Probe auf unoxydirten Schwefel in Brauch: Man schmilzt 1—2 Grm. Kaliumchlorat in einem eisernen Löffel ein und streut hierauf eine Portion des zu prüfenden Röstgutes auf; sobald keine Funken von verbrennendem Schwefel mehr aufblitzen, wird die Röstung als vollendet angesehen.

Die Gattirung des Galmeis erfolgt derart, dass der durchschnittliche Zinkgehalt meistens 14 Proc. nicht übersteigt. Die stark mit Schwefelkies verunreinigte Blende wird in der Regel mit Galmei gattirt und ermöglicht durch ihren höheren Gehalt auch die Verhüttung armen Galmeis (z. B. auf Bobreckhütte solches von 9 Proc., auf Godullahütte von 7 bis 8 Proc. Zink). Als Reduktionsmittel dient ein Gemisch von Klarkohle und Cinder. Von den Klarkohlen gibt man auf 100 Ctr. Galmei 8 bis 9 Hektoliter, von den Cindern 16 bis 18 Hektoliter. Bei reiner Blende gibt man 11 Proc. mehr sowohl wegen deren geringerer Reducirbarkeit als auch besonders wegen vermehrten corrodirenden Einflusses auf die Muffeln. Man erhält die Cinder von den Schweiss- und Puddelöfen der benachbarten Eisenhütten, wo sie in unter den Rosten befindlichen Wasserbehältern aus durchgefallenen glühenden Kohlen billig erzeugt werden. Dieselben sollen keine Koks darstellen, sondern sind jedenfalls schon in einem viel vorgerückteren Stadium der Verbrennung. Sie spielen daher bei der Reduktion, da der Kohlenstoff fast unverbrennlich geworden ist, wohl nur eine Nebenrolle, bilden die letzte Reserve und dienen vielmehr bei dem hohen Eisengehalt der Erze in erster Instanz zum Schutze der Muffeln, indem sie die Bildung leichtflüssiger Schlacken verhindern; die Nothwendigkeit aber, in Ermangelung solch billiger Cinder dieselben in einer Art von schachtförmigen Zuggeneratoren extra zu erzeugen, die angebliche Unzweckmässigkeit, zu gleichem Zwecke — vielleicht unter Modification des Zusatzes von Rohkohlen — Kokskläre zu verwenden, ist nicht einzusehen. Das in einer Muffel zu ladende Beschickungsquantum ist variabel. Es richtet sich hier, abgesehen von deren Dimensionen nach Reducirbarkeit und Zinkgehalt des Erzes; denn beiden ist sowohl die aufzuwendende absolute Wärmemenge als auch die Destillationszeit proportional. Ist aber erstere für einen und denselben Ofen im Allgemeinen, letztere überhaupt als constant anzusehen, so ist das Beschickungsquantum die einzig variable Grösse. Dennoch ladet man von der zinkreicheren und stets schwerer zu reducirenden Zinkblende meist nur halb so viel, als von Galmei. Auf Paulshütte beschickt man eine Muffel von 1,90 Meter bis 2,00 Meter Länge mit 105 Kilo Galmei von durchschnittlich 11—12 Proc. Zinkgehalt.

Die Muffeln werden hergestellt aus einem Gemenge von Thon und Chamotte. Als hauptsächlichst gebrauchte Thone sind anzuführen:

weisser galizischer	Thon	von	Mirow	mager.
grauer	„	„	Poremba	
blauer schlesischer	„	„	Saarau	fett.
bunter polnischer	„	„	Twardowice	

Chamotte wird erhalten durch Brennen der Thone. Die Muffelmasse, zu welcher stets die ausgesuchten Thonqualitäten benutzt werden, besteht z. B. zu Silesiahütte aus:

2 Thln. weissem galizischen Thone
1 „ blauem Saarauer,
3 „ Chamotte.

Als Chamotte dienen zum grössten Theile gereinigte Muffelscherben. Die Zerkleinerung dieser Materialien geschieht auf kleineren Werken von Hand mittelst hölzerner Keule in eisernen Trögen oder auf gepflastertem Estrich; vollkommener und verhältnissmässig ökonomischer auf grösseren Hütten durch Kollermühlen zum Theil mit Unterstützung von Steinbrechern. Die Korngrösse der Chamotte übersteigt nicht 8 bis 10 Millim. Die Masse wird vielfach noch mittelst Durchtretens in breiten Trögen, auf grösseren Hütten durch Knetmaschinen bereitet. Hierauf wird sie womöglich nach längerem „Faulenlassen“ und abermaligem Durchtreten mit hölzernen Keulen zu einem Klotze zusammengeschlagen. Um den Boden der Muffel zu erhalten, wird zunächst ein parallelepipedisches Stück ungefähr von dessen Dimensionen mit dem Schlegel geformt, der Hohlraum durch Ausschneiden hergestellt, endlich mit dem unteren Theile des Modellkastens von bekannter Construktion umspannt. Dann werden Blätter von der Höhe eines Modelltheiles eingelegt und aneinander geschweisst, und zwar mit besonderer Sorgfalt, da die Muffel an der betreffenden Stelle leicht springt: man zerkratzt das schräg abgeschnittene Ende des eingelegten Blattes gehörig, befeuchtet es mit Wasser und setzt nachher das anzuschweissende Blatt mit dem entsprechend abgeschrägten Ende auf. Nach dem Festdrücken erfolgt das Festschlagen mit einem eisernen Pilze, dessen Eindrücke sehr regelmässig und dicht nebeneinander erfolgen müssen. Zur Beschleunigung der Arbeit werden 4—5 Muffeln zu gleicher Zeit angefangen, wodurch man ausserdem den Vortheil erlangt, unmittelbar nach Beendigung der Arbeit die Muffel so fest zu haben, dass man, ohne ihr Zusammengehen fürchten zu müssen, das Modell abnehmen kann. Längere Muffeln, zur Aufnahme einer grösseren Erzmenge befähigt, erfordern auch mehr Wärme und richten sich demgemäss im Allgemeinen nach der Art des Ofens. Man braucht daher auch kürzere Muffeln gegen Ende der Campagne eines Ofens oder an den weniger heissen Standorten. Es variirt die Länge von 1,60—2,00 Meter. Die Höhe und Breite, erstere vornehmlich Funktion der Feuerfestigkeit des Thones, letztere mehr der Reducirbarkeit eines Erzes, haben in der Regel folgende Dimensionen:

Höhe am offenen Ende	350—550 Millim.
Höhe am geschlossenen Ende	590—610 „

Breite am offenen Ende 150—200 Millim.
" " geschlossenen Ende 220—270 "

Hierbei bleibt die lichte Weite und Höhe ungeändert und wird geprüft durch zeitweiliges Einbringen einer an einem Stabe befindlichen Schablone während der Anfertigung. Nur die Wandstärke nimmt zu, nämlich am Boden ungefähr von 20 auf 65 Millim., an der Kappe von 20 auf 30 Millim. Der Muffel nach der Kappe zu eine grösserer Weite zu geben, wie auf einigen Hütten Brauch ist, um dort, wo höhere Temperatur sei, auch mehr Destillationsmaterial auffüllen zu können, erscheint auf der anderen Seite unvortheilhaft deshalb, weil somit bereits durch die Construction ein Druck nach Aussen gegeben ist und die Muffel in dem Bestreben ihren Massen Gleichgewicht zu schaffen, in der Hitze leicht ausbaucht oder reisst.

Die fertiggestellte Muffel wird in einem Trockenraume mindestens 14 Tage lang getrocknet. Bei gewöhnlichem Betriebe wird sie vor dem Einbringen in den Destillirofen 12—14 Stunden lang in dem gleich an diesen angebauten Temperofen bis zur hellen Rothglut erhitzt. Für unvorhergesehene Fälle, welche die plötzliche Einstellung einer grösseren Anzahl von Muffeln fordern, hat man besondere Temperöfen, in welchen 16 bis 24 Muffeln, stehend erhitzt durch eine Planrostfeuerung, getempert werden können. Jede fertige Muffel erhält die Nummer ihres Anfertigers und es wird genau über ihre Dauer etc. Buch geführt; durchschnittlich hält man eine Muffel im Destillirofen 35—36 Tage. Die Muffelmasse wird auf Generalkosten von der Hütte gemacht.

Das Material für die Vorlagen bildet gewöhnlicher Töpferthon unter Zuschlag von geringen Mengen Chamotte oder auch Kokskläre. Man fertigt wie bei der Muffel ein Blatt von der Länge der zukünftigen Vorlage = 1,0 Meter, legt es um einen schwachconischen Kern und drückt die Naht mit dem Daumen fest. Sobald die Masse einigermaassen consistent geworden, kann man den Kern herausziehen. Das Trocknen der Vorlage geschieht meist auf der Kappe des Ofens, worauf sie angebrannt zur Verwendung gelangt. Jeder Schmelzer fertigt sich die nöthigen Vorlagen selbst, wozu er auch aus dem von der Hütte angelieferten Material die Masse bereitet. Die Vorlage wird ausgewechselt, sobald sie derartig mit Zinkoxyd vollgesetzt ist, dass die Beschickungskelle nicht mehr hindurchgeht, was in der Regel nach 2 bis 3 Wochen, bei reicheren Erzen auch wohl noch früher eintritt.

Wenn man den Typus der schlesischen Destilliröfen darin sucht, dass die Destillirgefässe Muffelform haben und nicht frei über der Feuerung liegend, sondern auf einem festen Herde mit einer Fläche stehend mehr seitlich von der Flamme umspült werden, so ist derselbe durchgängig festgehalten worden. Oefen mit 2 oder mehr Etagen sind nirgends eingeführt. Während der Jahre 1860—72 wurden 29 Zinkhütten gelöscht, dagegen von 1844 bis 1873 nur 11, 1876 zwei neue gebaut. Gegenwärtig (1877) sind insgesammt 29 Zinkhütten betrieben, von diesen haben 11 die alten schlesischen Oefen mit Planrost-

feuerung. (Auf Bobreckhütte allein hat man noch Tröpfelvorlagen, da man bei der auf den Aussterbeetat gesetzten Hütte nicht erst noch neue Vorlagen einführen will.) Die Flamme entweicht allerdings nirgends mehr direkt aus Oeffnungen in der Kappe, sondern schlägt vielmehr von dieser zurück durch zwischen den Muffeln im Herde sich befindende Oeffnungen in einen längs des Ofens hinstreichenden Kanal, aus dem sie durch 4 auf die Ecken des Ofens aufgesetzte kleine Schornsteine abgezogen wird. Man erreicht durch dieses Umkehren der Flamme ein Erhitzen der Muffeln von oben, überhaupt eine bessere Abgabe der Wärme an den Ofen. Da jedoch die magere Kohle bei geringem Luftzug keine hohe Aufschichtung auf dem Roste gestattet, also sehr häufiges Schüren und dazu Stückkohlen forderte, so suchte man sich zunächst durch Einführung höherer isolirter Essen zu helfen. Indess die bereits 1863 von Br. Kerl[1]) markirten Nachtheile — „kleine Koksstückchen fielen durch den Rost und die durch den Ofen nachströmende Luft kühlte den Ofen ab; das Saugen der Essen verursachte vermehrte Zinkverluste", — bewirkte ein Wiederabwerfen dieser Oefen. Es wurde anstatt dessen vielmehr Unterwind unter den Rost oder Oberwind im Niveau der obersten Brennstoffschicht zugeführt. Es fallen hierbei zwar auch noch Koksstückchen durch den Rost, aber die Brennstoffschicht kann jetzt mit Tieferlegung des Rostes so hoch gemacht werden, dass die Luft durch entstehende Lücken nicht mehr so rasch einströmen kann; sind ferner Muffeln beschädigt, so dringt jetzt nicht Luft aus der Atmosphäre, als vielmehr sauerstoffarme Feuergase in denselben ein und diese wirken weit weniger schädigend durch etwaige Oxydation ausgebrachten Zinks.

Alle diese Neuerungen vermochten sich noch nicht von der Planrostfeuerung zu emancipiren. Erst mit Gasfeuerung in den Jahren 1860—1862 wurde ein entscheidender Fortschritt erreicht. Als Hauptvortheile derselben für den speciellen Zweck ergaben sich folgende: 1) Aus geringwerthiger, magerer Kohle wird eine längere Flamme, ferner ein erhöhter pyrometrischer Wärmeeffect erzielt, und es ist bekannt, wie werthvoll ein hoher Hitzgrad für einen Zinkofen ist. 2) Die einem Ofen zugeführte Wärmequantität ist nicht mehr von der zulässigen Grösse der Rostfläche, deren bequemer Beschürung abhängig, es ist vielmehr auch hier eine Steigerung und damit eine Vergrösserung des Ofens ermöglicht. 3) Das Schüren ist weit seltener erforderlich, mithin Ersparung an Arbeitskraft und in Folge der constanteren Temperatur Ersparung an Destillirgefässen.

Die Vergasung geschieht ausschliesslich auf Treppenrosten. Die magere schlesische Kohle gestattet nur zum Theil, d. h. bei grösserem Gasgehalt, die Anwendung von Zuggeneratoren. Diese gasreicheren Kohlen sind aber im Allgemeinen seltener und theurer; dazu

1) Br. Kerl, Handbuch der metallurg. Hüttenkunde, Freiberg 1863 Bd. II p. 689.

scheint für ihre Vergasung ein gewisses Mittelkorn (Nusskohle) allein zweckmässig. Für gewöhnliche Gasfeuerung werden daher fast einzig Unterwindgeneratoren gebraucht, die bei völliger Unabhängigkeit von Witterungseinflüssen jede Art von Klarkohlen (auch Förderkohle) und eine exakte Regelung der Gasentwickelung pro Zeiteinheit gestatten. Von Wichtigkeit ferner für die Frage, ob eine Kohle für die Gasfeuerung anwendbar, ist vor Allem die Art des bei der Verbrennung erzeugten Rückstandes. Wenig günstig ist es, wenn derselbe nur zu kleinen, sandigen Brocken zusammensintert; denn macht man dann den Rost eng, so entstehen leicht Verstopfungen, macht man ihn weit, so fallen die Bröckchen rasch durch, es wird auf dem Rost eine zu rapide Verbrennung, im Brenngas aber viel Kohlensäure erzeugt. Erwünscht ist vielmehr eine wirkliche Schlacke, welche die Roststäbe vor Verbrennung schützend umgibt, dabei eine Menge Poren behält, welche gleich Düsen wirken und worin die Luft zum Theil vorgewärmt wird. Die hierdurch dargebotene Erweiterung der Roststäbe erleichtert das „Lüften"; man braucht nur zeitweilig hier und da mit dem Schürhaken ein kleines Loch zu bohren, wenn die Schlackenschicht etwas zu dick und dicht geworden ist, und dann auch wohl vorsichtig einen Theil derselben von unten ablösen. In solchem Falle geschieht das „Lüften" alle 12 Stunden, hat man aber obigen sandigen Rückstand, häufig alle 3 bis 4 Stunden, was einestheils das Arbeitsquantum vermehrt, anderntheils auch öfter als sonst die Gleichmässigkeit des Gasstroms unterbricht, den Ofen unerwünscht abkühlt. Zweckmässig werden daher namentlich für grössere Oefen 2 Generatoren für einen Gaskanal gekuppelt, die dann abwechselnd geschürt werden. Als Ausnahmefall zu betrachten ist es, unter dem Generator noch Cinder zu gewinnen, wie es lokal zu sehen ist. Die Asche soll womöglich keine Spur von Kohle mehr zeigen. Ist das Durchfallen von Koksstückchen nicht zu umgehen, so könnte wenigstens durch Anbringung eines Wasserbehälters direkt auf die Gewinnung von Cindern losgesteuert und gleichzeitig dem Verbrennen der Roststäbe vorgebeugt werden, zumal ausserdem die aufsteigenden Wasserdämpfe bei ihrem Wege durch die glühende Kohlenschicht zersetzt ($H_2O + C = 2H + CO$), eher günstig als schädlich wirken [1]).

Der Wind wird erzeugt zumeist von Flügelventilatoren. In jüngster Zeit fängt man an die Körting'schen Dampfstrahlgebläse [2]) einzuführen, ohne indess bis heute prägnante Resultate über Dampfverbrauch besonders gegenüber den Ventilatoren und über Dauerhaftigkeit in der stauberfüllten Atmosphäre einer Zinkhütte geben zu können. Jedenfalls steht so viel fest, dass diese Gebläse — deren man je ein grösseres für den Ofen, ein kleineres für den Generator aufgestellt hat — das für jeden einzelnen Ofen und Generator jeweilig nöthige

---

1) Vergl. Ferd. Steinmann, Compendium der Gasfeuerung in ihrer Anwendung auf Hüttenindustrie, Freiberg 1876 p. 96.

2) Vergl. Jahresbericht 1876 p. 343.

Luftquantum auf die einfachste Weise bezüglich Menge und Stärke zu reguliren gestatten, dass ferner etwaige Reparaturen bei der förmlichen Unzerbrechlichkeit des Apparats höchstens in leicht vorzunehmenden, immer nur einen Ofen ausser Betrieb setzenden Reinigungen bestehen können. Ausserdem gilt für den dem Winde beigemengten Wasserdampf das oben Gesagte. Es ist daher für alle neue Anlagen der Einbau von Dampfstrahlgebläsen entweder vorgenommen oder beabsichtigt. Die Zuleitung des Windes in den Generator erfolgt seitlich direkt unter dem Planrost bei geschlossenen, gusseisernen Thüren. Dem Gase wird der Verbrennungswind in einem Schachte von quadratischem Querschnitt durch 12 ca. 0,20 Meter unter dem Herde gelegene Düsen (-Maueröffnungen) zugeführt. Die Anordnung dieser unter dem Herdniveau gelegenen Düsen, welche durch den rings um den Schacht herumgeführten Windkanal ihre Speisung erhalten, ist am primitivsten so, dass sie in einem Niveau einander gegenüber liegen, auf höherer Stufe alternirend und spiralförmig.

Um die Hitzeentwickelung über den Herd etwas gleichmässiger zu machen und dadurch die geringere Erhitzung der Grenzmuffeln wenigstens auf einer Seite auszugleichen, hat man vielfach 2 Oefen von 20 bis 28 Muffeln zu Doppelöfen mit 40—56 Muffeln und zwei Verbrennungsschächten combinirt. Die Vortheile solcher Vergrösserungen springen klar in die Augen, wenn man bedenkt, dass für eine gleiche Anzahl Muffeln die Anlagekosten, die wärmestrahlende Oberfläche und auch im Allgemeinen der Arbeiterbedarf (Schürerpersonal) vermindert wird. Selbstverständlich kann der Vergrösserung der Oefen nur bis zu einem gewissen Maximum das Wort geredet werden, welches ausser durch die Art der Feuerung, hauptsächlich durch folgende Punkte bestimmt wird: 1) die Arbeiter müssen geschickt und zuverlässig sein, damit ein durch schlechten Gang des Ofens herbeigeführter Verlust, der doch der Grösse des Ofens entsprechend wüchse, möglichst vermieden wird; 2) es darf der aus der Vermehrung der Muffeln erwachsende Mehraufwand an Zeit für Räumen, Beschicken etc. nicht die eigentliche Destillationsdauer beschränken. Gasunterwindöfen mit mehr als 40 Muffeln sind schon nicht mehr recht brauchbar, da die Erhitzung der Seitenmuffeln stets unter die der übrigen herabgeht; die zweckmässigsten sind wohl die mit 32 Muffeln.

Die Feuergase werden wie bei den Planrostöfen zum Theil zum Calciniren des Galmeis und ebenso unter Umkehr der Flamme abgezogen. Es fehlt an Untersuchungen, wie hoch sich in ihnen der Procentsatz an noch unverbrannten Gasen beläuft. Aber jedenfalls lassen die hellen Flammen, welche auch den Essen der Gasöfen noch entschlagen, die Ansicht aufkommen, dass die entwickelte wie noch unentwickelte Wärme weiter ausgenützt werden könnte, als ob besonders die Art der Verbrennung des Gases noch verbesserungsfähig sei. Ausser anderen in dieser Beziehung vorgenommenen, meist rein empirischen Experimenten, die Veränderungen in den Dimensionen des Gasschachtes, des Wind-

zuführungskanals etc. betrafen, sei, freilich ohne dass Angabe der Resultate möglich, erwähnt, dass man neuerdings auf Fanny-Franzhütte bei Kattowitz versucht hat, den Wind, nachdem er in Windungen des Zuleitungsrohres auf der Ofenkappe vorgewärmt, durch zwei Reihen an den Seiten derselben angebrachter Düsen von oben einzuführen.

Die Wärme der abziehenden Gase zur Röstung von Zinkblende zu benutzen, wie F. A. Thun seiner Zeit für belgisches System vorgeschlagen, ist nirgends gebraucht und wohl auch nicht recht zweckmässig. Denn es werden direkt zwei im Uebrigen getrennte Apparate in Abhängigkeit von einander gesetzt, die öfters keinem von beiden erspriesslich sein dürfte. Weit mehr ist es jedenfalls vorzuziehen, anstatt die Wärme dem Destillirofen zu entziehen, sie für diesen selbst nutzbar zu machen und zwar durch Vorwärmung der Verbrennungsluft. Auf Friedrichshütte bei Tarnowitz verwendet man die Hälfte der abziehenden Gase zur Erhitzung eines Hosenröhrenapparates, aus dem der Wind mit einer Temperatur von 160° C. austritt [1]). Das Vollkommenste in dieser Beziehung, durch gleichzeitige Erhitzung von Wind und Brenngas auf gleiche Temperatur, scheint bisher die Regenerativgasfeuerung zu liefern. Hier abgesehen von der Theorie, ist zunächst auf den augenfälligen Unterschied in der Rauchentwickelung zu verweisen: kaum bemerkt man das lichte Wölkchen, welches dem Schornsteine entweicht, und die Temperatur, mit welcher die Gase in jenen eintreten, dürfte die von 300° nicht übersteigen. Ueberdies verhindern oder äqualisiren die als Wärmereservoir wirkenden Regeneratoren sowohl örtliche als zeitliche, für Ausbringen im Allgemeinen wie Destillirgefässe stets schädliche Temperaturschwankungen. Hieraus folgt aber, d. h. aus der gleichmässig hohen Temperatur über den ganzen Herd, dass noch mehr wie bei den Gasunterwindöfen eine Vergrösserung des Ofens berechtigt ist. Zu der hieraus resultirenden Ersparniss an Kohlen, Arbeitslöhnen, Destillirgefässen kommt noch hinzu, dass die Campagne der Siemensöfen grösser ist, als die der Unterwindöfen von gleicher Grösse, z. B. 2 Jahre gegen $1^1/_2$ Jahre auf Godullahütte. Trotz dieser Vortheile findet man die Siemensöfen verhältnissmässig wenig eingeführt. Die gegenüber den Unterwindöfen um mehr als die Hälfte vermehrten Anlagekosten, der erhöhte Bedarf an feuerfesten Materialien, die Misslichkeiten des Anfangsbetriebes für den Uneingeweihten, der örtliche Mangel einer gasreicheren Kohle für die Zuggeneratoren haben den Gasunterwindöfen ursprünglicher Gattung immer noch den Hauptplatz in der schlesischen Zinkindustrie gewahrt, ja zum Theil, wie auf Antonienhütte, ein Wiederabwerfen der Versuchsregenerativöfen veranlasst. Aber wo man unter günstigen Kohlenverhältnissen mit Geduld und Sorgfalt die ersten Versuche bis zum regelmässigen Betriebe durch-

1) Vergl. Zeitschrift für Berg-, Hütten- und Salinenwesen XXII p. 170.

geführt hat, wie namentlich auf Pauls- und Wilhelminehütte, sind vorzügliche Resultate erzielt worden.

Die Generatoren sind längs einer Schürgrube vereinigt. Ihnen gegenüber erhebt sich ausserhalb der Hütte der Perron für die Wechselklappen, deren Umsteuerung halbstündig durch gleichzeitiges Anheben der betreffenden 2 Hebel erfolgt. Der Gaskanal besteht anfangs in einem gemauerten, also nicht verbrennenden Schornstein, der direkt auf dem Generator aufgesetzt ist. Von diesem führt ein schmiedeeisernes Rohr, welches die weitere Abkühlung besorgt, über die Schürgrube hinweg und setzt sich dann direkt auf den Wechselklappenapparat, der das bekannte Durchdringungsstück zweier elliptischer Cylinder darstellt. Die Reinigung desselben geschieht von einer wenig oberhalb im Gasrohr befindlichen Thür aus. Neuerdings hat man zur Erleichterung dessen den Gaswechselsmechanismus oben mit einem Wasserverschluss versehen, in welchem das mittelst Flaschenzugs perspectivartig aufziehbare Rohrstück steht, während das Hauptrohr dann durch ein Gerüst aus Eisenbahnschienen gestützt wird. Um ferner einer frühzeitigen Zerstörung eben desselben vorzubeugen, in welcher Beziehung man speciell auf Paulshütte Erfahrung gemacht, hat man dieselbe nicht mehr eingemauert, auch begonnen mit Abwerfung des ausziehbaren Rohrstückes einen viereckigen, zerlegbaren Wechselapparat einzuführen.

Die Lage des Destillirofens zum Gebäude ist von Alters her derart, dass die entsprechenden Langseiten parallel sind, demgemäss der Arbeiter, vor dem Ofen beschäftigt, vom Rücken her beständig Kühlung erhält, nicht wie bei umgekehrter Ordnung zwischen zwei Feuer geräth etc. Zwischen je zwei Oefen befindet sich ein unterirdischer Kanal, von dem aus der Zugang möglich ist bezüglich zum Aschenfall oder Verbrennungsschacht und zu den Regeneratoren, in welchen ferner in der Regel die Rückstände aus den Muffeln hinabgestossen werden. Diese Kanäle liegen bei den Gasöfen in gleichem Niveau mit der Schürgrube der Generatoren. Der Herd des Ofens hat allerdings ein geringes Fallen, wohl nicht über 5°, vom Feuerraum nach der Beschickungsseite, aus zwei Gründen:

1) Wird Schlacke gebildet, so fliesst dieselbe nach dem vorderen kühleren Theil, wo ihr Muffeln zerstörender Einfluss weniger gefährlich.

2) Es erleichtert das Einbringen der Beschickung mit der Beschickungskelle; denn unbequem wäre jedenfalls die entgegengesetzte Neigung. Hierzu kommt, dass die im Innern des Ofens gelegene Unterstützungsmauer stärker schwindet, als die äussere. Wäre nun die ursprüngliche Lage horizontal, so würde eine Senkung nach Innen unumgänglich und damit gerade die unerwünschte Position erreicht sein.

Die Kappe ist entweder aus Masse geschlagen (alte Methode) oder aus feuerfesten Steinen gemauert und zwar entweder als Kuppeloder als Tonnengewölbe. Sie hat ihre Widerlager in einem besonderen Anfallstein oder direkt in dem abgeschrägten Gewölbe der Vorkapellen. Zur Aufnahme des beträchtlichen Seitendruckes dieser Combination

flacher Wölbungen ist eine starke Verankerung nöthig. Es befindet sich nämlich an den Grenzsteinen jeder Nische eine Eisenbahnschiene, die unten durch eine festgelagerte andere, oben durch quer über den Ofen laufende Anker ihren Halt findet. Eben solche sind an den Breitseiten des Ofens angebracht. Von besonderem Werthe für die Dauerhaftigkeit der Kappe sind ausserdem unmittelbar oberhalb der Nische gelagerte Flachschienen, die z. B. auf Paulshütte bei ca. 1,5 Centim. Stärke an der Längsseite des Ofens 0,10 Meter, an der Breitseite 0,40 Breite haben. Die Breite der Nischen richtet sich nach der der Muffeln. Die Trennung wird bewirkt durch eine Thonplatte, Grenzstein genannt, die bei neueren Oefen nicht über 5 Centim. stark ist. Ein Gewinn von Raum, Verringerung der Oberfläche ist der Erfolg.

Das Anwärmen der Planrost- und Unterwindgasöfen geschieht durch ein auf dem Planrost resp. im Gasgenerator angezündetes Kohlenfeuer. Bei den Siemensöfen werden zu gleichem Zwecke an zwei diagonal gegenüberliegenden Nischen besondere Füchse, d. h. kleine Planrostfeuerungen aus loser Mauerung angesetzt, während die übrigen Nischen mit dergleichen ausgesetzt sind. Von besonderer Wichtigkeit für die folgende Dauer ist ein sorgfältiges Anwärmen gerade bei den Siemensöfen, weshalb es hier ausführlich beschrieben werde. Das Kohlenfeuer wird 3 bis 4 Tage ziemlich gleichmässig unterhalten, während die Wechselklappen auf den Schornstein gestellt sind. Hierauf setzt man die Muffeln ein, um sie unmittelbar im Destillirofen zu tempern. Die an den Füchsen stehenden Muffeln werden durch Fortführung der Nischenschieber mit loser Mauerung vor direkter Berührung mit Flamme und Flugasche geschützt, die Nischen selbst wieder zugesetzt. Man erhöht dann die Intensität des Kohlenfeuers soweit, dass nach abermals 3 bis 4 Tagen der Ofen „weiss“ erscheint, d. h. aller vorher angesetzter Russ verbrannt ist. Jetzt schreitet man zum Anlassen des Generators, der inzwischen auch vorgewärmt worden. Es wird das auf dem Planrost aufgebaute Holzwerk entzündet und allmälig so viel Kohle, auf Stückkohle Klarkohle, aufgegeben, dass das Gas, welches aus der geöffneten Aufgebeöffnung entweicht, nach und nach die Farbe und den Geruch des gewöhnlichen Steinkohlengases annimmt. Sobald dies geschehen, verschliesst man alle Oeffnungen, stellt die Wechselklappe auf eine Seite des Ofens, gibt auf die Füchse zur Erzeugung einer längeren Flamme, behufs Anzündung des Gases, Holz auf und öffnet dann bei beschränktem Luftzutritt die unmittelbar über der Gaswechselklappe befindliche Drosselklappe allmälig. Es ist dies der gefährliche Moment, wo leicht bei nicht genügender Vorsicht und Sorgfalt Explosionen entstehen können, wenn das Gas irgend wo durch eine Lücke in der Leitung Luft angesaugt hat. Anfangs wird die Flamme in einzelnen, abgerissenen Zusammenballungen durch den Ofen fliegen; man erkennt indess nach einigen Veränderungen im Luftzufluss den Punkt, wo die Flamme am constantesten und kräftigsten sich entwickelt. Hat sich nach 2- bis 3maligem Umsteuern die Flamme unver-

ändert ruhig und fest erhalten und damit die Gewissheit erweckt, von selbst weiter zu brennen, so werden die Füchse weggerissen. In die freigewordenen zwei Nischen werden die vorher besonders getemperten Muffeln eingesetzt und durch einen vorgesetzten eisernen Laden vor Berührung mit der äusseren Luft geschützt. Nach 12 bis 24 Stunden erfolgt das Einmauern der Muffeln durch die Thür des vorgesetzten Ladens, der Verschluss der Raumöffnung durch das mit Lehm bestrichene eiserne oder thönerne Blättchen, welches bei der Erhitzung abfällt oder durch den Spurhaken abgetrennt wird, während der Verschluss bleibt; den Beschluss bildet die Einbringung der vorn auf einen eisernen Bock, hinten auf den Steg der Muffel gestützten Vorlage.

Bei dem ersten Laden eines neu in Betrieb gesetzten Ofens gibt man als leicht destillirbares, nicht zu viel Hitze erforderndes Material das aus Kanälen, Regeneratoren etc. entnommene Zinkoxyd auf, oder auch ausgebrannte Rückstände. Zink erfolgt erst nach 2 bis 3 Schichten; denn durch die feinen Poren der Muffel strömt allenthalben Luft hindurch, demgemäss sowohl das darin eindringende dampfförmige, als auch sonst ausgebrachtes Zink oxydirt wird. Nach dem Laden wird die Vorlage durch das mit Lehm ausgestrichene Vorsteckerblech, „Vorlagetübe", geschlossen und zur Gewinnung des Zinkstaubes die Allonge, „Ballon", angesteckt, entweder liegend auf einer längs des Ofens hinlaufenden eisernen Stange oder an einzelnen Haken aufgehängt. Im weiteren Verlaufe des Betriebes ist Folgendes zu beachten:

1) Da in der ersten Zeit, wo die Vorlagen noch kühl, wo die Entwickelung von Gasen aus den Beschickungskohlen am heftigsten ist, nur Zinkstaub erfolgt, so setzen sich besonders in dieser Periode die Vorlagenschliesser leicht zu. Nun müssen aber die in der Muffel entwickelten Gase einen Abzug haben, sollen sie sich denselben nicht durch Lospressung des Vorlageschliessers oder des Verschlusses der Raumöffnung verschaffen. Meist wird man es zu diesem Erkennungszeichen nicht kommen lassen, sondern bereits vorher dann, wenn dem Endloche der Allonge kein Rauch mehr entströmt, dessen Entflammung, als oxydirend auf den Zinkstaub wirkend, bekämpft wird, durch Einbringung der Räumnadel den Abzug wiederherstellen.

2) Die Temperatur ist anfangs ziemlich niedrig zu halten, um den Temperaturunterschied zwischen Muffel und Vorlage und damit auch das Ausbringen an geringwerthigem Zinkstaub herabzusetzen. Bei Gasöfen ist sorgfältige Controlirung der Hitzentwicklung vom Schauloch aus nöthig. Erst 2 bis 3 Stunden nach dem Chargiren erfolgt flüssiges Zink, und von da ab gibt man gleichmässig so hohe Temperatur, als es die Feuerbeständigkeit der Muffeln und des Ofenbaumaterials zulässt.

Das Abstechen des Zinks erfolgt nach Abnahme des Ballons und der Vorlagenschliesser in eine eiserne Kelle unter Beihilfe eines Krätzels. Bei Siemensöfen beginnt man damit gleichzeitig von zwei diamentral gegenüberliegenden Ecken und lässt gleich darauf das Räumen und Beschicken folgen. Erst dann geht man zur zweiten Hälfte über.

Bei den einfachen Planrost- und Unterwindöfen, wo gewöhnlich nur ein Schmelzer den ganzen Ofen zu versorgen hat, wird je eine ganze Längsseite nach obigem Schema behandelt. Dadurch, dass man für eine kleinere Anzahl Muffeln auf das Zinkstechen das Räumen und Beschicken unmittelbar folgen lässt, anstatt diese Arbeiten der Reihe nach für die gesammten Muffeln vorzunehmen, erreicht man, da jeden Tag in derselben Reihenfolge verfahren wird, dass die eigentliche Destillationszeit in der That nicht unerheblich verlängert wird. Dagegen ist nur zu bemerken, dass die oben als vortheilhaft begründete Temperatursteigerung von Anfang zum Schlusse der Destillation hier nicht strikte für sämmtliche Muffeln durchzuführen ist.

Das Ausräumen der Rückstände, die anstrengendste und schwierigste Arbeit vor dem Ofen, muss sehr sorgfältig ausgeführt werden, da jene sowohl durch ihren zerstörenden Einfluss, als auch durch Verengerung des Querschnittes nachtheilig auf die Muffel einwirken.

Das Wechseln der Muffeln erfolgt stets unmittelbar vor der „Arbeit" oder nach der „Arbeit". Man erkennt beschädigte Muffeln wie folgt:

1) Bei Planrost- und besonders Unterwindöfen werden sich die gepressten Feuergase auch durch etwaige Risse einer Muffel Bahn brechen und gleichzeitig die der betreffenden Allonge entweichende sonst bläuliche Flamme mehr braunroth färben. Bei Siemensöfen, wo die Esse saugend wirkt, wird weit eher der umgekehrte Fall eintreten, Luft durch den Riss in den Ofen ziehen und womöglich die Zinkoxydflamme zur Esse herausschlagen. In beiden Fällen aber wird das in der Vorlage ausgebrachte Zink wenigstens zum Theil oxydirt.

2) Aus Rissen in der Muffelkappe dringt, sobald sich der Vorlageschliesser vollgesetzt hat, Zinkdampf hervor, dessen blaue Flamme vom Schauloch aus zu erkennen ist. Oeffnet man dann den Vorstecker der für beschädigt gehaltenen Muffel und verschwindet die blaue Flamme, so ist der Nachweis des Vorhandenseins und des Ortes der Beschädigung sofort geliefert.

3) Bodenrisse, nicht auf gleiche Weise bemerkbar, werden nach Ausziehen der Rückstände constatirt. Bei Planrostöfen gibt man rasch einige Schaufeln Kohlen auf mit einem gewissen Schwunge, welche die flammenden Gase auseinandertreiben, auch durch etwaige Risse der Muffel drängen und so sichtbar machen. Mit gleichem Erfolge lässt man bei Unterwindöfen den Wind ruckweise an und stellt ab und schliesst bei Siemensöfen, ohne Gas- und Luftstrom zu unterbrechen, den Essenkanal. Bodenrisse können meistens durch eine Masse von fettem Thon und Quarz, Chamotte, verstrichen werden. An Rissen in der Muffelkappe hält ein derartiges Pflaster nicht. Kleinere Risse können sich selbst heilen, indem dort Zink überdestillirend in Oxyd verwandelt wird und solches die Oeffnung verstopft. Grössere Risse erheischen nach Punkt 1 unbedingt ein Ausziehen der Muffel. Man sucht, um die Arbeit zu beschleunigen und die Abkühlung des Ofens abzukürzen, die Muffel wo-

möglich ganz herauszubekommen mit Hilfe starker Brechstangen, was natürlich um so schwieriger, je länger die Muffel und je mehr das Gefäss zur Verschlackung geneigt ist. Etwa in diesem entstandene defekte Stellen sind zu flicken und mit Chamottepulver dann einzuebnen.

Die Zahl der vor einem Ofen beschäftigten Arbeiter richtet sich nach dessen Grösse. Es ist nämlich das Arbeiterpersonal in 24 Stunden pro ein Ofen mit 20—28 Muffeln 2 Schürer, 1 Schmelzer; mit 28 bis 32 Muffeln 2 Schürer, 1 Schmelzer, 1 Spurjunge oder Gehilfe; bei Siemensöfen mit 56—60 Muffeln 2 Schürer, 2 Schmelzer, 2 Gehilfen. Der Schmelzer tritt Nachts 12 Uhr an und lässt das Zink ab, räumt, beschickt, wägt das ausgebrachte Zink und holt eventuell Muffeln aus der Trockenstube. Bei dem Wechseln der Muffeln haben sich immer mehrere Schmelzer zu unterstützen. Zwischen 10 und 11 Uhr ist seine Arbeit vor dem Ofen beendet und er controlirt nur, wenn nöthig, zeitweilig denselben. Der Schürer hat 12stündige Schicht von 6 Uhr Morgens bis 6 Uhr Abends und umgekehrt. Er hat die Wartung der Feuerung, bei Siemensöfen halbstündig die Klappe zu wechseln, endlich bei den kleineren Oefen den Schmelzer beim Zinkablassen und Räumen zu unterstützen, wohl auch, wenn kein Gehilfe oder Spurjunge vorhanden, für Lehm, Anfertigung des Muffelblättchen zu sorgen und theilweise die Beschickung zu bereiten. Der Gehilfe zieht den calcinirten Galmei, zerkleinert ihn, wenn nöthig, und macht alles zur Beschickung bereit. Im Uebrigen hat er allerwärts Hilfeleistung zu verrichten. Die Bezahlung dieser Arbeiter erfolgt pro producirten Centner Zink, so dass dieselben für guten Ofengang, überhaupt für alles, was einem reichlichen Ausbringen förderlich ist, im eigenen Interesse sorgen. Man rechnet im Allgemeinen pro ein Centner Zink 2 Mark 20 Pfennige bis 2 Mark 40 Pfennige Arbeitslohn. Es verdient dann der Schmelzer nach monatlichem Durchschnitt pro Schicht 3 Mark 60 Pfennige, der erste die Aufsicht führende Schmelzer bei Siemensöfen wohl noch mehr, der Schürer 2 Mark 50 Pfennige bis 3 Mark, der Gehilfe 1 Mark 50 Pfennige.

Zu diesen speciellen Arbeitern kommen noch allgemeine, die für eine grössere Anzahl von Oefen angestellt sind. Solche sind zunächst die „Röschenläufer“, welche das Abfahren der Räumasche und Kohlenasche, das Herbeischaffen der Cinder und der Reduktionskohle, theilweise des Brennstoffes zu besorgen haben. Sodann fahren in der Regel besondere „Galmeiläufer“ den für jeden Ofen abgewogenen Galmei an, und beide putzen auch die Muffelscherben. Für diese erhalten sie pro Centner geputzter Scherben bis 25 Pfennige. Im Uebrigen wird diese ganze Kategorie pro versehenen Ofen je nach dessen Grösse bezahlt. Auf einigen Hütten existirt übrigens diese Arbeiterklasse gar nicht oder nur zum Theil und es ändert sich dann natürlich entsprechend die ständige Belegschaft eines Ofens.

Als zeitweilige Arbeiten bei Gasöfen, die von der ständigen Belegschaft des Ofens zu verrichten sind, mögen noch angeführt werden: die Reinigung des Gasschachtes von Schlacke bei Unterwindöfen, der Gas-

13*

und Luftzuführungsöffnungen im Ofen von Schlacke, des Gaskanals und der Wechselklappen von Russ und Theer bei Siemensöfen. Die Entfernung der Schlacke aus den Gasschächten geschieht mittelst einer starken eisernen Brechstange von senkrecht darüber befindlichen, sonst verschliessbaren Oeffnungen in der Klappe aus. Um das Anschmelzen herabfliessender Schlacke auf dem Boden des Gasschachtes zu verhindern, bestreut man denselben mit trockner zerkleinerter Schlacke. Die Reinigung der Wechselklappen kommt bei angebrachtem Betriebe nur selten vor; denn da dieselben nie so genau gegossen sind, dass sie nicht noch Zwischenräume liessen, durch welche das Gas entweichen könnte, so wirkt der Theer, so lange er noch weich ist, durch deren Verlegung eher Verschluss verbessernd als verringernd. Ist er indess besonders nach einer Betriebspause hart geworden und an der Klappe festgebacken, so reisst er sich bei deren Oeffnung los und wirkt dann natürlich für den Verschluss verderblich. Seine Entfernung geschieht dann entweder auf mechanischem Wege oder durch Wegbrennen.

Das ausgebrachte Zink, 62 bis höchstens 75 Proc. vom analytischen Zinkgehalt des Erzes, wird weitaus auf den meisten Hütten ohne Raffination direkt verkauft. Auf Paulshütte hat man eine Raffination des Walzzinkes für angemessen gehalten, wobei von $2^1/_2$ Proc. Blei 2 Proc. entfernt werden. Der betreffende Raffinirofen war zuerst zu Lipine behufs Vorbereitung des Zinks zum Walzen construirt. Er hat einen ungefähr 3° geneigten Herd von 4,70 Meter Länge und circa 2,0 Meter Breite. Noch stärker geneigt ist die Kappe, welche aus zwei 0,36 Meter von einander entfernten Gewölben besteht. Auf zwei je 0,62 Meter unter der Feuerbrücke gelegenen quadratischen Planrosten von 0,62 Meter Seitenlänge wird die russige Flamme erzeugt. Beide Feuerungen liegen an einer Breitseite des Ofens, zwischen ihnen die Oeffnungen zum Einsetzen des Werkzinkes. Die Feuergase entweichen durch einen 0,15 Meter weiten Fuchs in den Zwischenraum zwischen den Kappengewölben, wodurch ein Zusammenhalten der Wärme bewirkt wird, und werden von da in den Schornstein von Kesselblech abgezogen, der 0,30 Meter Durchmesser und 9,40 Meter Höhe hat. Entfernung zwischen Kappe und Feuerbrücke ist gleich 0,30 Meter. Der tiefste Punkt des Herdes liegt 0,50 Meter unter dem Schöpfloch. Während des Ausschöpfens wird die Flamme durch Oeffnung eines Schiebers direkt in den Schornstein entlassen und hierdurch einer Oxydation des Zinks vorgebeugt. Durchsetzquantum pro 24 Stunden 180 Centner Werkzink bei einem Arbeiterbedarf von zwei Schmelzern und zwei Spurjungen. Verlust an Krätzen 0,15 Proc.; Betrieb auf bekannte Weise.

Der Zinkstaub wird nur, wenn Nachfrage vorhanden, besonders aufgesammelt, sonst zur Beschickung zugeschlagen oder auf einigen Hütten durch eine fractionirte Destillation auf Cadmium zu Gute gemacht, die jedoch nicht besonders lohnend zu sein scheint. Die Rückstände, Räumasche, mit $^1/_2$—1 Proc. Zink werden nirgends weiter zu Gute gemacht, aber gern gebraucht zur Beschotterung von Eisenbahndämmen

und Strassen unter Bezahlung an die Hütte, und gesiebt wird die Räumasche auch zur Mörtelbereitung an Stelle des Sandes benutzt. —

F. A. Thum[1]), welchem wir bereits wichtige Mittheilungen über Zinkindustrie[2]), ferner die Construktion eines Ofens für die Verhüttung von Zinkblende verdanken, lieferte neuerdings[3]) eine Arbeit über die Zinkgewinnung im Schachtofen, die wir auszugsweise mittheilen. Das Problem einer direkteren Darstellung des Zinkes gegenüber dem beschränkten Destillationsverfahren ist ziemlich so alt wie die ganze Zinkindustrie selbst und man könne, sagt der Verf., getrost behaupten, dass es kaum einen Zinkhüttenmann gibt, der nicht an seiner Lösung sich bereits einmal versucht habe[4]). Allerdings ist es nur Wenigen vergönnt, ihre Ideen zu verwirklichen; denn solche Experimente sind ziemlich kostspielig. Auf Wiederholung und Abänderungen muss man dabei stets gefasst sein und es ist nicht sowohl die Einrichtung, respektive Ofenanlage an sich, als vielmehr der mehr oder weniger nutzlose Aufwand an Erz, Kohlen, Arbeitslohn etc., deren Werth in verhältnissmässig kurzer Zeit zu einem beträchtlichen Kapitale anwachsen kann. — Vor circa 30 bis 40 Jahren waren solche Experimente noch häufiger als heute, und man hat dann in der That, wie z. B. auf Königshütte in Schlesien, oft bei ihrer Durchführung keine Kosten gescheut; jetzt ist man auf Grund der durchweg negativen Resultate jener früheren Versuche weit vorsichtiger geworden und nur hin und wieder taucht ein neuer Erfinder auf, mehr um uns an das alte ungelöste Problem zu erinnern, als durch die behaupteten Erfolge eine Umgestaltung des bestehenden Verfahrens anzubahnen.

So mannigfaltig nun auch diese verschiedenen Versuche und die dabei in Anwendung gebrachten Apparate sein mögen, sie sind mit wenigen Ausnahmen auf ein gemeinsames Ziel, auf Abwerfen der Thondestillirgefässe, gerichtet; denn an letztere knüpfen sich augenscheinlich zunächst alle Unvollkommenheiten des gegenwärtigen Verfahrens und die leitende Idee, welche ihnen durchschnittlich zu Grunde liegt, ist die eines Schachtofens, von welcher man, wie bei anderen metallurgischen Processen, einen continuirlichen Betrieb erwartet. Auch in Betreff ihrer Resultate gewahrt man eine grosse Uebereinstimmung, insofern man nämlich von den meisten Versuchen behauptet hat, sie seien nicht ganz erfolglos gewesen, dass man neben Staub und Oxyd auch metallisches Zink gewonnen habe. Auf die Frage, wie viel? erhält man jedoch stets eine unsichere oder höchst ungenügende Angabe, und damit gelangt man zum eigentlichen Kernpunkte der Sache; das ungenügende Metallausbringen ist es von jeher gewesen, welches ohne Ausnahme zum Aufgeben derartiger Versuche nöthigte. Die Verluste an Zink während des jetzigen Destillationsverfahrens sind bekanntlich bereits so bedeutend, dass man

1) Jahresbericht 1876 p. 238.
2) Jahresbericht 1874 p. 170.
3) F. A. Thum, Berg- und hüttenm. Zeit. 1877 Nr. 18 p. 149.
4) Vergl. Br. Kerl, Handbuch der metallurg. Hüttenkunde, Freiberg 1863 Bd. II p. 722.

jede Neuerung, die in dieser Beziehung noch Concessionen beansprucht, ohne Weiteres als praktisch werthlos verwerfen kann, und wenn man bedenkt, dass es gerade die unvermeidlichen Gefässe sind, welche neben ihrem beschränkten Rauminhalte, der begrenzten Zahl ihrer gleichzeitigen Anwendung, ihrer Kostspieligkeit in Bezug auf Anfertigung und Wartung, ihrem unterbrochenen Betrieb, auch wesentlich die nächste Veranlassung zu jenen grossen Zinkverlusten geben, so muss man im Gegentheile von einem gänzlichen Abwerfen derselben auch ein günstigeres Metallausbringen erwarten. Es ist nicht allein die Hinfälligkeit dieser Thongefässe und ihre, trotz aller darauf verwandten Aufmerksamkeit, leider zu oft mangelhafte Herstellung, deren sich summirende Nachtheile um so empfindlicher für das Betriebsresultat werden, je mehr man in neuerer Zeit zur Vergrösserung der Oefen seine Zuflucht genommen hat; der ganze Apparat, so ureinfach er erscheint, trägt in sich selbst eine von ihm unzertrennliche Ursache zu steten Verlusten. Um die Zinkdämpfe aus den Thongefässen auszutreiben, bedarf es nämlich einer Spannung derselben, welche um so bedeutender sein muss, je mehr Raum sich ihrer Ansammlung bietet und je mehr die Entwicklung der Dämpfe nachlässt, also vorzugsweise gegen das Ende der Destillationszeit. Die Spannung vermag man nur durch erhöhte Temperatur zu vermehren, welche anderseits durch die Hinfälligkeit der Gefässe in engen Grenzen gehalten wird und es ist deshalb klar, dass stets ein Theil des Zinkes, auch bei unvollkommener Reduktion, dem Atmosphärendrucke gegenüber, zurückbleiben und verloren gehen muss, und zwar um so mehr, je metallreicher die Erze und je reicher an Gas die Reduktionskohlen der Beschickung sind. Es erklärt sich hieraus eine Reihe empirisch herangebildeter Eigenthümlichkeiten beim jetzigen Betriebe, die auf das Metallausbringen einen anerkannt günstigen Einfluss haben, wie z. B. das höchst nothwendige Vollladen der Gefässe, das Aufladen einer Seite der schlesischen Oefen in Westphalen und Belgien (bei reicher Beschickung), die günstige Wirkung von möglichst dichten, porenlosen, gasfreien Brennstoffen als Reduktionsmittel (Anthracit, sowie nicht blähende, nicht backende dichte Koks oder Cinders). — Bei der jetzigen Arbeit ist ein unterbrochener Betrieb, d. h. ein stetes Räumen und Wiederbeschicken jedes einzelnen Thongefässes unvermeidlich und damit auch der Verlust jenes Rückstandes an Zinkdämpfen; anders aber würde es im problematischen Schachtofen sein, wo die continuirliche Arbeit mit den übrigen Mängeln der Destillirgefässe auch diese Verluste (innerhalb einer Ofencampagne wenigstens) vollständig beseitigen würde.

Geht man nun auf die Möglichkeit eines direkten Verfahrens mit Ausschluss von Thongefässen näher ein, so liegt zunächst die Frage nahe: ist es die Reduktion der Zinkerze und die Entwicklung der Zinkdämpfe oder deren Condensation, welche die bis jetzt unüberwundenen Schwierigkeiten bieten? Darauf lässt sich mit ziemlicher Sicherheit antworten, dass durch die Unvollständigkeit der Condensation die meisten Versuche gescheitert sind. Man hat in den letzten Jahren mit gutem Erfolge an

verschiedenen Orten Nordamerikas, da wo bleifreier Galmei und gasfreie Reduktionskohle zur Verfügung stehen, Zinkweiss direkt aus Erzen dargestellt, indem man die Mischung von Erz und Kohle (Anthracit) in kleinen Schächten und unter Einführung von schwacher Gebläseluft (unter den rostförmigen Boden des Schachtes) erhitzt und dabei die Rückstände rasch nahezu frei von Zink erhält. Dies allein würde, auch ohne die vielen anderen Erfahrungen, welche man am Destillirofen zu machen Gelegenheit hat und die bei den verschiedenen Experimenten sich ergeben haben, beweisen, dass eine Reduktion und Austreibung der Zinkdämpfe sehr wohl möglich ist ohne Gefässe.

Was die Condensation betrifft, so lehrt der jetzige Destillirapparat, wie man mit Erfolg auch in grossem Maassstabe sie zu bewerkstelligen hoffen darf. Beobachtet man eine eben beschickte Röhre oder Muffel mit ihrer respektiven Vorlage, so gewahrt man nach der ersten stürmischen Gasentwicklung, welche auf Rechnung der Reduktionskohle und etwa noch auf Kohlensäure- und Wassergehalt der Erze zu setzen ist, eine mehrstündige Zinkstaub-Bildung, die erst allmälig in die Condensation der Zinkdämpfe zu flüssigem Metalle übergeht. Letztere wird dann um so vollständiger, d. h. die Zinkstaubbildung tritt um so mehr zurück je gleichmässiger die Temperatur der Vorlagen auf ihrer normalen Höhe erhalten bleibt. Und diese letztere ist die des flüssigen Zinkes. Der Schmelzpunkt des Zinkes liegt bei circa 412°, sein Siedepunkt oder die Temperatur seiner Verflüchtigung nach dem Verf.[1]) bei circa 550° und zwischen diesen Temperaturgrenzen ist allein eine Condensation zu flüssigem Metalle möglich. Denn leitet man Zinkdämpfe in einen Recipienten, dessen Temperatur unter dem Schmelzpunkte liegt, so tritt dasselbe ein, was erfolgt, wenn z. B. Wasserdampf in einen Raum geleitet wird, dessen Temperatur sich unter 0° C. befindet. Es entsteht in letzterem Falle nicht Eis, sondern Reif: die Wasserdampfpartikeln erstarren vor ihrer Vereinigung. Und so verhält es sich nothwendig auch mit den Zinkdämpfen, welche zu Zinkstaub erstarren, sobald die Temperatur der Vorlage unter 420° liegt; erreicht sie dagegen den Siedepunkt des Metalls, so gehen die Dämpfe durch die Vorlage hindurch und verbrennen hier an der Luft zu Oxyd. — Es sei eine irrige Ansicht neuerer Autoren den Zinkstaub als ein Gemisch von feinzertheiltem Zink, Zinkoxyd, Kohlenstaub, Erztheilchen und anderen Substanzen hinzustellen.

Die Erfahrungen bei der jetzigen Verhüttung lehren uns, dass die Destillation des Metalls um so reiner und staubfreier erfolgt, je mehr in den Vorlagen flüssiges Metall bereits angesammelt ist; denn das letztere wird gewissermaassen regulirend auf die Temperatur, bildet einen guten Wärmeleiter für die Abkühlung der darüber strömenden Zinkdämpfe und trägt zugleich wesentlich zur Sammlung kleiner Metalltropfen bei. Nach Entleerung der Vorlagen bedarf es, auch wenn die Entwicklung

---

1) Diese Angabe beruht auf einem Irrthum. Nach H. Deville und Troost verflüchtigt sich und destillirt das Zink erst bei 1040°. D. Redakt.

der Zinkdämpfe noch in vollem Gange sich befindet, stets einiger Zeit, bis die Destillation von Neuem in normalen Gang kommt. Die Temperatur der Vorlagen ist dann anfangs zu niedrig, oft auch wohl unmittelbar darauf, zumal durch die Einwirkung der Sauerstoffes der zugetretenen Luft zu hoch, und in beiden Fällen entsteht natürlich Zinkstaub und Zinkoxyd, die beide als Nebenprodukte nicht ohne grossen Verlust wieder in die Fabrikation zurückgeführt werden müssen.

Es ist aus dem Allen ersichtlich, wie sehr man mit den Betriebsresultaten bei dem jetzigen Destillationsverfahren in die Hände des Arbeiters gegeben ist; denn natürlich kann ohne besondere aufmerksame Wartung eines jeden Gefässes von günstigem Ausbringen gar nicht die Rede sein und man darf schon aus diesem Grunde bei einem in grossem Maassstabe ausgeführten Processe auf reichere Metallausbeute hoffen. Die Möglichkeit eines solchen aber scheint vorhanden zu sein, wenn man die hier kurz angeführten Bedingungen der Condensation erfüllt, was bei keinem seitherigen, zu des Verf.'s Kenntniss gelangten Versuche geschehen ist. — Um den mit der Erhaltung einer möglichst gleichmässigen Temperatur verknüpften Schwierigkeiten zu begegnen, enpfiehlt sich ein langer, einem Flammenofen ähnlich eingerichteter Recipient, in welchem sich wie in den jetzigen Vorlagen (während der Zeit ihrer günstigsten Arbeit) ein entsprechend grosses Zinkbad auf niedriger Temperatur erhalten liesse und über das hinweg die im Schacht- und Flammofen entwickelten Zinkdämpfe streichen müssten. Vom Recipienten würde das condensirte Zink von Zeit zu Zeit abgelassen werden können, um das Bad auf seiner ursprünglichen oder für die Condensation günstigsten Höhe zu erhalten. Bei gehöriger Ausdehnung des Recipienten liesse sich vielleicht in dieser Weise alle Zinkstaubbildung vollständig vermeiden, und ohne Zweifel dürfte man so ein viel eisenfreieres Zink erhalten, als bei dem jetzigen Gekrätze mit eisernen Gezähestücken. Nöthigenfalls könnten jedoch die austretenden Dämpfe einer weiteren, vollständigen Condensation in gut gekühlten Kammern unterworfen werden. Die Reduktion würde natürlich auf verschiedene Weise stattfinden können unter Anwendung von Koks oder Anthracit und schwacher Gebläseluft, aber womöglich ohne Schlackenbildung so etwa, dass z. B. bei Verwendung eines Ofenschachtes die Beschickungssäule, nachdem sie eine genügend hohe Temperatur über den Formen passirt hat, durch ihr eignes Gewicht in einem senkrechten oder stark geneigten Kanale niedergeht, sich hier abkühlt und, den neu aufgegebenen Chargen entsprechend, abgelassen werden kann, ohne Unterbrechung des Betriebs. Um die entwickelten Zinkdämpfe vor Oxydation zu schützen, die namentlich unvermeidlich sein würde, wenn sie unmittelbar vor ihrem Austritte die frisch aufgegebenen Gichten der Beschickung zu passiren hätten, scheint dem Verf. ein Doppelschacht mit Wechselklappe am geeignetsten von etwa ähnlicher Einrichtung, wie er sie vor einigen Jahren beschrieben hat[1]).

---

1) Jahresbericht 1874 p. 171.

F. L. Clerc[1]) (von der *Lehigh Zinc Company* in Pennsylvanien) construirte einen Zinkhohofen. Zunächst wendete er einen Gasofen an, von dem Gedanken ausgehend, das Verfahren möglicherweise durch Theilung des Processes in zwei einfache Operationen verbessern zu können; nämlich zunächst aus den Erzen das Zink im Wetherill'schen Oxydofen durch Verflüchtigung in Form von Oxyd zu extrahiren und dann das letztere in einem besondern Ofen in continuirlichem Betriebe mit stark erhitztem Kohlenoxydgas zu behandeln, so dass jede Schlackenbildung vermieden werden konnte. Die Ofengase sollten zur Reduktion der entstandenen Kohlensäure über Holzkohle geleitet und in einem dicht am Reduktionsofen liegenden und durch denselben erhitzten, aus feuerfesten Steinen construirten Condensationsraum geführt werden. Clerc führte den Versuch in einem Siemens-Ofen in grossem Maassstabe aus. Nachdem dieser Ofen auf fast Weissglut gebracht worden und Esse und Luftzuführungskanal geschlossen waren, wurden einige hundert Kilogrm. Zinkoxyd auf der Sohle ausgebreitet und die gebrauchten Gase durch eine der Seitenthüren abgeführt. Obgleich Clerc nur eine von den vier Kammern des Regenerators zur Verfügung hatte und das Gas an Kohlenoxyd so arm war, dass es ohne weitere Erhitzung nicht ununterbrochen verbrannte, und trotz der geringen Stärke des lediglich durch die Steigkraft des erhitzten Gases ohne gleichzeitige Mitwirkung der Esse entwickelten Gasstromes gelang ihm die Verflüchtigung dieser Menge Zinkoxyd. Indessen war er nicht im Stande, den Process continuirlich fortzuführen; auch fehlte es an Vorrichtungen zur Condensirung der Zinkdämpfe, so dass das Metall als Zinkstaub entwich und mit der ihm eigenthümlichen Farbe verbrannte. Dieser dreimal wiederholte Versuch, in Verbindung mit sorgfältigen Berechnungen der bei den verschiedenen Operationen sowohl frei gewordenen, als gebundenen Wärmemengen, überzeugte Clerc von der Möglichkeit, dem Gasstrom eine solche Anfangsgeschwindigkeit zu geben, dass die Reduktion ohne Mitwirkung einer anderweitigen Wärmequelle vor sich geht, zu welchem Behufe er dem Aufgeberumpfe und den Oefen eine solche Einrichtung gab, dass der Betrieb ununterbrochen geführt werden konnte; gleichzeitig ermöglichte er mittels einer besondern Ventilverbindung eine abwechselnde Erhitzung der Ofenkammern nach dem Regenerativprincip, so dass auch das reducirende Gas dieselben durchströmen konnte. Weitere Rechnung lehrte indessen, dass die abziehenden Gase die zur Reduktion ihres Kohlensäuregehaltes bei ihrer Berührung mit Holzkohle erforderliche hohe Temperatur nicht besitzen konnten, wenn ihnen nicht eine Anfangsgeschwindigkeit gegeben wurde, welche erhalten zu können man nicht wohl hoffen durfte.

Diese Schwierigkeit war allerdings nicht als unüberwindlich zu betrachten, denn man hätte ja die Holzkohle allenfalls durch eine besondere

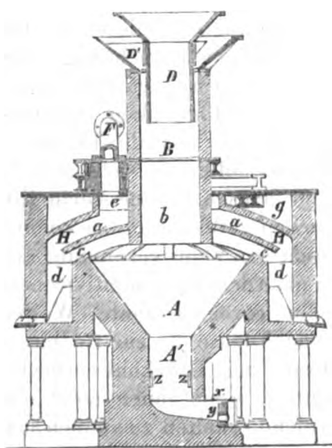
---

1) F. L. Clerc, Iron 1876 Nov. p. 581; Dingl. Journ. CCXXIV p. 179; Berg- und hüttenm. Zeit. 1877 Nr. 10 p. 83.

Feuerung erhitzen können; bei der bereits ziemlich complicirten Natur des Verfahrens war indessen ein näheres Eingehen auf einen andern, scheinbar weniger versprechenden Theil von Clerc's Idee angezeigt; es konnte sich nämlich möglicherweise empfehlen, von der Anwendung eines besonderen Generators ganz abzusehen und das nöthige Kohlenoxyd durch Beschicken des Ersatzes mit Brennmaterial und Zuführung stark erhitzten Windes im Ofen selbst zu erzeugen. Auf diese Weise war es möglich, dem letztern durch das Gebläse eine gleiche Wärmemenge wie bei dem ersten Verfahren zuzuführen und die beim letztern im Generator verloren gehende Ueberhitze zu nutzbarer Verwendung zu bringen. Schliesslich gelangte Clerc zu dem nachstehenden einfachen Verfahren, welches sämmtliche Elemente seiner ursprünglichen Idee in sich schliesst und dessen Grundzüge, kurz zusammengefasst, die folgenden sind: 1) Das besonders vorbereitete Erz wird in fein vertheiltem Zustande in dem Ofen continuirlich aufgegeben, indem während seines langsamen Niedergehens in die Sohle der Beschickungssäule ein stark erhitzter Gasstrom eingeblasen wird. 2) Gleichzeitig kommt eine reducirende Schicht von Holzkohle zur Wirkung und wird 3) das reducirende Zink in einem aus Ziegelsteinen construirten Condensationsraume aufgefangen, welcher durch die Ueberhitze des neben ihm befindlichen Ofens auf der erforderlich hohen Temperatur erhalten wird.

Der eigentliche Ofenraum hat die Form eines umgekehrten, auf einem cylindrischen Herde A' (Fig. 1) stehenden Kegelabschnittes *A*, welcher mit einem Gewölbe *a* überspannt ist. Der Herd ist mit Windformen *z*, einem Schlackenabstich *x* und in besondern Fällen noch mit einem zweiten Abstich *y* versehen. Im Gewölbe ist eine grosse centrale Oeffnung *b*, durch welche die Beschickung niedergeht, sowie eine Anzahl seitlicher Oeffnungen *c* angebracht, durch welche die Ofengase abziehen. Ueber *b* befindet sich der zur Aufnahme der Beschickung bestimmte Ofenschacht *B*, dessen unterer Theil aus feuerfesten Ziegeln aufgemauert ist und in den oben ein innerer eiserner Cylinder *D* hineinragt. Die Condensationsvorrichtung besteht aus gemauerten, über das ganze Ofengewölbe sich erstreckenden Kanälen *H*, deren Anzahl bei dem hier abgebildeten Ofen zwölf beträgt; dieselben communiciren im obern Theile zu je vier durch die querlaufenden Züge *e* mit einander und stehen zu je vier mit einer eisernen Esse *F* in Verbindung; von diesen Essen ist in der Zeichnung nur eine einzige wahrnehmbar. An der Sohle vereinigen

Fig. 1.



sich je zwei neben einander liegende Kanäle zu einer Reihe von sechs um die Peripherie des Ofens gelegten Sümpfen *d*, in denen sich das condensirte Metall ansammelt.

Der Betrieb des Ofens wird nun in nachstehender Weise geführt. Die aus einem innigen Gemenge von fein zertheiltem, zugebranntem, beziehentlich geröstetem Erz, Brennstoff und Zuschlag bestehende Beschickung, der man einen Antheil Zinkstaub von einer frühern Schmelzung zusetzen kann, wird in den Rumpf des innern Cylinders *D* aufgegeben, während gleichzeitig in den äussern Rumpf *D'* des Ofenschachtes ein Antheil Holzkohle eingeschüttet wird. Beide Materialien vereinigen sich bei ihrem Niedergehen in den Schacht zu einer Beschickungssäule, welche sich, sobald sie in den Ofen gelangt, ausbreitet und auf die Rast fällt. Da die Holzkohle die äussere Zone der Beschickungssäule bildet, so wird sie beim Niedergehen der Charge nach oben gedrängt und bildet eine Decke über der Beschickung. Indem das Zinkoxyd in den heissesten Theil des Ofens gelangt, wird es reducirt; die Zinkdämpfe steigen mit den Gasen empor, durchstreichen die Holzkohlendecke und treten in den Condensationsraum. Beim Durchströmen der Holzkohlenschicht wird die in den Gasen enthaltene Kohlensäure zu Kohlenoxyd reducirt, so dass die erstern auf das dampfförmige Metall nicht oxydirend einwirken können; indem sie den Condensator durchströmen, geben sie ihre Wärme allmälig ab, das Zink scheidet sich in Tropfenform aus ihnen aus und sammelt sich in den erwähnten Sümpfen *d* an, aus denen es von Zeit zu Zeit entfernt wird. Zur Verhütung einer Verunreinigung des Zinks durch Zinkstaub dürfen die Gase, nachdem sie unter den Schmelzpunkt des Zinks erkaltet sind, nicht länger im Condensationsraume verweilen; ebensowenig darf ihnen aber der Abzug gestattet werden, so lange noch eine Ausscheidung von Zink möglich ist. Hier erweisen sich die eisernen Essen *F* als sehr nützlich, insofern sie Temperaturbestimmungen der abziehenden Gase ermöglichen. Da sich im Condensator nicht der ganze Zinkgehalt der Gase ausscheidet, so werden dieselben, bevor man sie abziehen lässt, rasch abgekühlt und mit Wasser in Form eines feinen Sprühregens behandelt, wodurch das Zink als schweres Metallpulver ausgewaschen wird, welches man sammelt und bei einer spätern Schmelzung wieder aufgibt. Die von der die Erze begleitenden Bergart und der Brennmaterialasche herrührende Schlacke wird durch den Schlackenstich entfernt. Der Aufgebeschacht erhält eine solche Höhe, dass ein Entweichen von Ofengasen durch ihn fast gänzlich verhindert wird.

Bei sämmtlichen bisher gemachten Versuchen zur Verhüttung der Zinkerze im Hohofen wurde das Misslingen durch die Bildung entweder von Zinkoxyd oder von Zinkstaub bedingt. Zinkoxyd entsteht in Folge der Einwirkung von atmosphärischem Sauerstoff, Wasserdampf oder Kohlensäure auf das reducirte Metall; seine Bildung wirkt in verschiedenartiger Weise störend auf den Betrieb ein und legt, wenn sie in grösserm Maassstabe stattfindet, dem Betriebe unüberwindliche Schwierigkeiten in den Weg, insofern sich das Oxyd entweder in schweren

Rinden von „Ofenbruch“ (Hohofengalmei oder Tutia) an das Mauerwerk ansetzt, oder in Form von leichten Flocken („Hüttennichts“, *Nihilum album*) die Züge und Kanäle versetzt und sich nur durch sehr starke Hitze verflüchtigen oder reduciren lässt. Aus den Gasen lässt es sich nicht auswaschen, da es mit Wasser einen Brei bildet. Die wahrscheinlichste Quelle einer derartigen übermässigen Oxydbildung und des dadurch bedingten Misslingens der erwähnten Versuche dürfte nach Clerc's Ansicht die Beschickung selbst sein, insofern dieselbe in der Hitze Luft, Wasserdampf und beziehendlich Kohlensäure abgibt; dies lässt sich vermeiden durch sorgfältiges und aufmerksames Zubrennen der Erze und Zuschläge, sowie durch ausschliessliche Anwendung von Brennmaterial, welches bei höherer Temperatur kein Wasser abgibt, und durch Beseitigung des Luftgehaltes der Beschickung mittelst eines den Aufgebeschacht aufwärts durchstreichenden Stromes von Kohlenoxydgas. — Die mögliche Mitwirkung des Gebläsewindes und der gasförmigen Verbrennungs- und Reduktionsprodukte zu übermässiger Erzeugung von Zinkoxyd dürfte, Clerc's Ansicht zufolge, weniger zu fürchten sein. Würde nämlich der Ofen bei Abwesenheit von reducirbaren Oxyden nur mit Brennmaterial der erwähnten Art beschickt und dann mit überhitztem, an der Sohle eingepresstem Gebläsewinde in Gang gesetzt werden, so würden die abziehenden Gase entweder von Kohlenoxyd, oder von freiem Sauerstoff gänzlich frei sein. Würde man nun Zinkoxyd in den Ofen aufgeben, so würde sich nur an solchen Punkten, wo die Temperatur zur Reduktion des erstern hoch genug ist, also ungefähr 1000° beträgt, Kohlensäure bilden und durch eine fein zertheilte, bei derselben hohen Temperatur Kohlenstoff enthaltende Masse als solche entweichen. Nun aber wirkt Kohlenstoff bekanntlich schon bei 500° stark reducirend auf Kohlensäure, demnach spricht jede Wahrscheinlichkeit dagegen, dass letztere in unreducirtem Zustande nach oben durch die Beschickungssäule entweicht. Ueberdies beobachtete Clerc die weitere Vorsichtsmaassregel, die Beschickung mit einer durch die Ueberhitze der Gase erhitzten Holzkohlenschicht bedeckt zu erhalten. Zur Bestätigung seiner Annahmen liess er in ein kaltes Gemenge von Zinkoxyd und Holzkohlenpulver einen bis fast zum Schmelzpunkt des Gusseisens erhitzten Windstrom eintreten; das Zink wurde als Zinkstaub weggeblasen und erst beim Bloslegen der Form bildeten sich Flocken von Zinkoxyd.

Die Bildung von Zinkstaub — im Wesentlichen metallisches Zink in fein zertheiltem Zustande, wenn auch gewöhnlich oberflächlich oxydirt — wird durch die Umstände bedingt, unter denen der Zinkdampf erkaltet. Obgleich die Reduktion des Zinks aus seinem Oxyde erst bei einer Temperatur erfolgt, bei welcher es Gaszustand besitzt, so bleibt es doch aller Wahrscheinlichkeit nach, nicht lange uncondensirt, oder existirt an keiner Stelle im Ofen als vollkommenes Gas. Dies gilt ebensowohl für die Reduktion des Zinks in der schlesischen Muffel und in der belgischen Retorte, als im Hohofen. Man kann es dann als in der Form von kleinen flüssigen Kügelchen in den Ofengasen vertheilt vorhanden an-

sehen, und die gewöhnlich als Condensation bezeichnete Operation ist eigentlich ein Ansammeln dieser einzelnen Kügelchen zu einer einzigen flüssigen Metallmasse. Demnach muss die Bildung von Zinkstaub durch jede Verhinderung dieser Ausscheidung der schwereren Metallkügelchen aus den leichteren Gasen, sowie durch jede verfrühte Abkühlung der letzteren unter den Schmelzpunkt des Zinkes vermehrt werden. Uebrigens bildet sich Zinkstaub bei allen üblichen Reduktionsprocessen und muss sich auch bei jeder denkbaren Methode bilden; seine Entstehung ist nicht nothwendig ein ernstlicher Uebelstand, kann jedoch zu einem solchen werden, wenn sie — in Folge einer fehlerhaften Construktion des Condensators — so massenhaft erfolgt, dass ein theilweises Umarbeiten der Beschickung nöthig wird; oder wenn durch Anhäufung von Zinkstaub in irgend einem Theile des Condensationsraumes der Zutritt des Gebläsewindes gehemmt und häufiges und mühsames Reinigen nöthig wird; oder wenn durch Zinkstaubbildung grössere Metallverluste verursacht werden. In den meisten Fällen scheinen die in Folge der Entstehung von Zinkstaub bedingten Betriebsstörungen durch zu enge Züge, durch zu plötzliche Abkühlung der Gase (in Folge zu rascher Expansion der letzteren oder anderer Ursachen), sowie durch rasche und unregelmässige Bewegung des Gasstromes, schliesslich auch durch den Mangel an geeigneten Vorrichtungen zum getrennten Auffangen des flüssigen Zinkes, gesondert vom Zinkstaube, verursacht worden zu sein.

Diesen letzteren Process, das Auffangen oder Ansammeln der Produkte, führt Clerc in zwei verschiedenen Operationen aus. Der Condensator wird auf einer Temperatur erhalten, bei welcher sich Zinkstaub nicht bilden kann; man gibt diesem Theile des Ofens eine solche Form und solche Dimensionen, dass die Ausscheidung der Zinkdämpfe aus den sich langsam bewegenden Gasen erleichtert wird. Die die Gase dem Waschraum zuführenden eisernen Röhren sind so eingerichtet, dass sie leicht abgenommen und gereinigt und rasch wieder eingezogen werden können; der Waschapparat selbst ist derart construirt, dass fast die letzten Spuren von Zink durch Waschen aus den Gasen gewonnen werden können. Die Wirkung eines Durchblasens von feuchten Zinkdämpfen durch eine nur mässig dicke Schicht der fein zertheilten Beschickung wird voraussichtlich die Ausscheidung von Zink sein, welches sich zu Tropfen sammeln, niederfliessen und dann dem Winde den Durchgang versperren wird, bis es sich wieder verflüchtigt hat; dadurch aber wird der Ofengang sehr unregelmässig und unsicher werden. Demnach müssen die Gase aus dem Ofen sehr nahe dem Punkte, an welchem der Reduktionsvorgang stattfindet, und zwar mit einer dem Verdampfungspunkte des Zinkes nahen Temperatur abgeleitet werden. Dadurch aber wird den oberen Zonen des Ofens eine ausserordentlich grosse Wärmemenge entzogen, welche ihm in irgend einer Weise wieder zugeführt werden muss. Daher die Nothwendigkeit flacher, d. h. solcher Gichten, die eine verhältnissmässig nur geringe verticale Dicke haben. Dieselben sind

von sehr günstiger Wirkung; denn je flacher die Gicht, in desto feiner vertheiltem Zustande kann sie aufgegeben werden, ohne dem Winde den Durchgang zu versperren; eine solche feine Zertheilung aber befördert die Reduktion des Zinkes sowohl, wie der in Folge der letzteren entstandenen Kohlensäure.

Die dem Ofen mit den Gasen entzogene Wärme kann ihm theilweise durch Verwendung derselben zum Vorwärmen der Beschickung oder zum Erhitzen des Windes zurückerstattet werden. Clerc gibt dem letzteren den Vorzug — obgleich man beides gleichzeitig ausführen kann — da die Beschickung in Folge der besonderen Methode des Aufgebens der Gichten durch die unmittelbare Berührung mit den Gasen ökonomisch weit vortheilhafter erhitzt wird, als durch Verbrennen der letzteren und Transmission der Hitze durch die Ofenwände. Da die Gase dem Ofen rings um seine Peripherie entnommen werden, so neigen sich die Zonen gleicher Temperaturen der Neigung der Rast entsprechend, und indem die Beschickung nach unten und aussen zu niedergeht, gelangt sie allmälig in die Reduktionszone. Zugleich kann man einen Theil des Gasstromes, dessen Zug durch die Höhe des Aufgebeschachtes regulirt wird, ohne Gefahr eines Metallverlustes durch jenen Schacht selbst aufsteigen lassen, so dass durch ihn die Luft verdrängt und die Beschickung von den letzten Spuren ihres Wassergehaltes befreit wird. Anderseits ist eine hohe Temperatur des Gebläsewindes in vieler Hinsicht sehr wünschenswerth; durch eine solche wird die Verbrennungszone zusammengezogen, die Reduktion bethätigt und sehr befördert, das Volum der Gase vermindert und die Anwendung flacherer Gichten ermöglicht. Diese Gründe bestimmten Clerc, den Wind stark zu erhitzen und die Gichten in entsprechendem Maasse flacher zu machen.

Schliesslich fasst Clerc seine Ansichten nochmals kurz zusammen und spricht seine Ueberzeugung dahin aus, dass das Misslingen der bisherigen Versuche zur Zinkgewinnung im Hohofen der einen oder der anderen der nachstehenden Ursachen zuzuschreiben ist. Entweder gab die Beschickung Sauerstoff (atmosphärische Luft), Kohlensäure oder Wasser ab; oder die Zinkdampf haltigen Gase wurden mit einer zu niedrigen Temperatur aus dem Ofen abgeleitet; oder dieselben wurden auf unzweckmässige Weise abgekühlt; oder die oberen Ofenzonen erkalteten in Folge der intermittirenden Wirkung des Aufgebens der Gichten zu stark; oder der Condensator versetzte sich in Folge des Absatzes von Zinkstaub. Durch Beseitigung dieser Ursachen des Misslingens glaubt sich Clerc einen günstigen Erfolg seines Verfahrens zu sichern; indem auf die Auswahl und die Vorbereitung der Beschickungsmaterialien die grösste Sorgfalt verwendet, indem er ferner überhitzten Wind, eine Decke von glühender Holzkohle, flache Gichten der fein zertheilten Beschickung benutzt und eine Methode des Aufgebens der letzteren befolgt, durch welche dieselbe nach und nach stark vorgewärmt wird, bevor sie in die Reduktionszone gelangt, hofft er die mit der Lösung der hier in Rede stehenden Aufgabe verbundenen Schwierig-

keiten zu überwinden, zumal er die Condensirung der Zinkdämpfe bezüglich der Temperatur gänzlich in der Hand und ein wirksames Mittel zur Abscheidung des Zinkstaubes aus den Ofengasen vorgesehen hat. Clerc ist, wie er sagt, mit den Einrichtungen zur Erbringung möglichst gründlicher und vollgiltiger Beweise für den Werth der von ihm eingeführten Verbesserungen beschäftigt, und wenn die Veröffentlichung dieser Mittheilungen vorzeitig erscheinen könnte, so gibt er zu bedenken, dass die Zinkgewinnung im Hohofen — mögen nun seine Bemühungen um dieselbe von Erfolg gekrönt sein oder nicht — sicherlich einer grösseren Beachtung werth sein dürfte. —

Bereits im Jahre 1862 gründete A. Müller[1]) — von der von ihm gemachten Beobachtung ausgehend, dass Zinkoxyd nicht allein durch Wasserstoff, sondern auch durch Kohlenoxyd bei hoher Temperatur zu Metall reducirt wird, welches letztere seinerseits beim Contakte mit Wasserdampf oder mit Kohlensäure wieder in Oxyd übergeht — ein neues, dem im Vorstehenden beschriebenen ganz ähnliches Verfahren zur Zinkgewinnung, welches sowohl für kohlensaure, als für kieselsaure Erze verwendbar ist und wesentlich darin besteht, die Zinkerze mit Kohle und geeigneten Zuschlägen im Hohofen mit stark gepresstem Gebläsewinde zu reduciren und die gebildeten Gase und Dämpfe zur Zersetzung der Kohlensäure durch eine mehrere Meter starke Schicht von glühenden Kohlen zu treiben, wonach sich das Zink in einem seitlich angebrachten Condensator sammelt. Das Gemenge von Zinkerz mit den Zuschlägen einerseits und die Kohle anderseits sollen vor dem Aufgeben in den Hohofen zum Weissglühen erhitzt werden. Referent registrirt diese Thatsache ohne jeden weiteren Commentar. —

Rivière de la Souchère[2]) liess sich (in Frankreich) ein Verfahren des Zugutemachens von Zinkblende etc. *auf nassem Wege* patentiren, welches im Wesentlichen darauf hinausläuft, dass man die geröstete Blende mit Schwefelsäure auszieht, das Zinksulfat der Lösung durch Chlorcalcium oder Chlornatrium in Chlorzink überführt, das Chlorzink mit Kalkmilch fällt und das Zinkhydroxyd nach dem Trocknen in gewöhnlicher Weise durch Kohle reducirt[3]).

Schneider[4]) analysirte zwei Sorten Zink mit folgendem Resultat:

	a.	b.
Blei	0,3239	1,4894
Eisen	0,0253	0,0200
Kadmium	—	0,2381
Antimon	—	Spr.
Silber	—	0,0016

1) Jahresbericht 1861 p. 130; 1862 p. 152.
2) Rivière de la Souchère, Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVIII Nr. 1 p. 42.
3) Vergl. Jahresbericht 1867 p. 139.
4) Schneider, Berg- und hüttenm. Zeit. 1877 Nr. 10 p. 82.

G. C. Wittstein[1]) fand in metallischem Zink (der Ursprung desselben ist nicht angegeben. d. Redakt.) 0,46 Proc. Magnesium und 0,17 Proc. Aluminium.

Mascazzini und Parodi[2]) schlagen Zink auf elektrolytischem Wege in compakter Gestalt auf Platin nieder und verwenden dieses Verhalten zur quantitativen Bestimmung des Zinkes in den Zinkerzen.

Die Menge und der Werth der Zinkerzproduktion Deutschlands[3]) betrug in den Jahren 1866 bis 1875:

	Menge	Werth
1866	7,062,984 Ctr.	7,275,189 Mark
1867	7,378,573 „	8,042,709 „
1868	7,397,484 „	7,614,081 „
1869	8,100,498 „	8,579,685 „
1870	7,335,603 „	6,946,287 „
1871	6,703,457 „	5,370,213 „
1872	8,390,854 „	8,616,669 „
1873	8,899,009 „	12,465,315 „
1874	9,024,436 „	11,108,784 „
1875	9,359,062 „	12,684,981 „

Von der Förderung des Jahres 1875, welche 8354 Arbeiter beschäftigte, entfallen auf den Bergbau des preussischen Staates allein 9,304,193 Ctr. im Werthe von 12,628,820 Mark, davon 7,558,777 Ctr. im Werthe von 8,627,301 Mark auf den Bezirk Oppeln; ausserdem wurden noch im Königreich Sachsen 906 Ctr. für 942 Mark und in Baden 53,963 Ctr. für 55,219 Mark gefördert.

Auf den deutschen Zinkhütten (1875: 34 mit 6575 Arbeitern) sind an Rohzink in den Jahren 1866 bis 1875 producirt worden:

	Menge	Werth
1866	1,204,419 Ctr.	22,822,110 Mark
1867	1,277,470 „	23,982,279 „
1868	1,322,636 „	24,211,590 „
1869	1,397,013 „	25,421,901 „
1870	1,279,598 „	21,419,826 „
1871	1,165,943 „	21,130,782 „
1872	1,167,722 „	23,416,629 „
1873	1,255,098 „	28,289,460 „
1874	1,408,529 „	28,647,519 „
1875	1,486,740 „	30,884,917 „

Von der Produktion des Jahres 1875 lieferte Preussen 1,482,356 Ctr. für 30,785,912 Mark und zwar in den Provinzen Schlesien (27 Werke) 863,874 Ctr. für 19,955,489 Mark, Westfalen (2 Werke) 222,086 Ctr. für 3,775,462 Mark, Rheinland (4 Werke) 396,396 Ctr. für 7,054,961 Mark. Ausserdem entfallen auf das Königreich Sachsen (1 Werk) 4384

1) G. C. Wittstein, Dingl. Journ. CCXXIV p. 208.
2) Mascazzini und Parodi, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 84.
3) Deutsche Industriezeit. 1877 p. 210 (vergl. Jahresbericht 1876 p. 265).

Ctr. für 99,000 Mark. An Rohzink und Zinkblechen wurde aus dem freien Verkehr des deutschen Zollgebietes im Jahre 1875 für circa 21,919,000 Mark ausgeführt. (Rohzink 16,249,000 Mark, Zinkbleche 5,670,000 Mark), während nur für 3,840,000 Mark (1,910,000 Mark Rohzink, 1,930,000 Mark Zinkbleche) eingeführt wurden. —

Die Zinkproduktion in Russland betrug 1875

251,811 Pud.

Die Produktion an diesem Metalle betrug in den Jahren

1869	=	221,328 Pud
1870	=	230,776 „
1871	=	166,581 „
1872	=	188,144 „
1873	=	206,073 „
Im Mittel	=	202,573 Pud

Hiernach hat sich die Zinkproduktion gegen das Vorjahr um 45,774 Pud und gegen den Durchschnitt der letzten 5 Jahre um 49,234 Pud vermehrt.

Nickel.

Ueber die Nickelerze von Neu-Caledonien[1]) bringt W. Typke[2]) noch einige weitere Mittheilungen.

H. Lundborg[3]) veröffentlichte eine Abhandlung über die Gewinnung des Nickels, die manches Neue enthält und die wir im Auszuge mittheilen, obgleich wir für die Richtigkeit aller auf deutsche Nickelwerke sich beziehende Angaben nicht einstehen möchten. Wiewohl an und für sich nur ein Rohmaterial der Neusilberfabrikation, nennt man doch das mit Kupfer legirte Nickel raffinirtes Nickel, sobald es von fremden schädlichen Beimengungen gereinigt ist. Raffinirtes Nickel erscheint im Handel als sogenanntes Pulvernickel, als Würfelnickel und zuweilen als Granulirnickel. Es besteht aus sehr verschiedenen Legirungen zwischen mehr oder weniger mit Kobalt gemengtem Nickel und Kupfer und variirt der Nickelgehalt von 50 bis 95 Proc. Bei der Neusilberfabrikation soll schon 1 Proc. Eisengehalt schädlich sein, nicht minder ein Schwefelgehalt von 0,1 Proc. des Nickelgehalts. Der Werke, welche veredeltes Nickel erzeugen, sind sehr wenige; die meisten derselben gewinnen auch Kobaltpräparate. In Deutschland und Oesterreich erzeugen Nickel:. Fleitmann-Witte zu Iserlohn und Schwerte, ferner Schneeberg, Oberschlema und Pfannenstiel in Sachsen; Matthes in Schneeberg; Victoriahütte in Schlesien; Editha-Blaufarbenwerk in Schlesien; Schladming in Steiermark und Brixlegg in Tyrol.

Von diesen werden nur die beiden zuerst aufgeführten Werke in

1) Vergl. Jahresbericht 1876 p. 267.
2) W. Typke, Chemic. News 1876 XXXIV Nr. 884 p. 193.
3) H. Lundborg, Jern-Kont. Ann. 1876 Heft 2; Berg- und hüttenm. Zeit. 1877 Nr. 35 p. 300.

grossem Maassstabe betrieben, während die übrigen untergeordnet sind. Alle diese Werke verarbeiten fast ausschliesslich aus dem Auslande bezogene Rohstoffe, Erze und Steine aus Schweden, Norwegen, Piemont, Ungarn und Südamerika. Nur ganz lokal und ausnahmsweise besitzt Deutschland Speiskobalt, Kupfernickel, Kobalt- und Nickelglanz; diese Erze halten aber 15 bis 35 Proc. Nickel und Kobalt. Obgleich eisenreiche Schwefelmetalle oft fehlen, so wird der nasse Weg doch nur an einem Orte angewendet. Arsenhaltige Erze verschmilzt man auf Speise; für schwefelhaltige Erze benutzt man das gewöhnliche Suluschmelzen, welches einen mehr oder weniger nickel- und kobalthaltigen Stein liefert, der durch wiederholtes Rösten und Schmelzen concentrirt wird, wobei sich das Eisen verschlackt; oder man röstet den pulverisirten Stein und löst ihn in Säuren, um dann die oxydirten Bestandtheile nacheinander durch verschiedene Fällungsmittel abzuscheiden. Die auf diese oder jene Weise erzielten Endprodukte können sein: Granulirtes Nickel; Pulvernickel, beide mit verschiedenem Nickelgehalt; Würfelnickel, welches auf trockenem Wege mit 60 bis 80 Proc. Nickelgehalt erlangt wird, das aber durch Reduktion des auf nassem Wege gefällten Nickeloxyds mit 95 bis 98 Proc. Nickelgehalt sich soll erzielen lassen, und endlich Farben von Nickel- und Kobaltsalzen, die man ausschliesslich durch Fällen aus Lösungen erhält. Von diesen werden viele verschiedene Arten gewonnen, die in der Glas- und Porcellanindustrie täglich mehr zur Anwendung kommen.

Auf der Victoriahütte in Schlesien verarbeitet man einen fast eisenfreien Concentrationsstein von Sagmyra in Schweden. Derselbe wird unter eisernen Stempeln auf 2 Millim. Korn zerkleinert und dann 12 Stunden geröstet, hierauf feingemahlen und wiederum 24 Stunden lang geröstet. Letztere Operation erfolgt unter Umrühren in einem sechsseitigen Flammenofen. Unter dem feuerfesten Herd, auf dem das Röstgut ausgebreitet wird, befindet sich eine quer über den Ofen laufende Feuerung für Holz. Die Flamme gelangt durch einen vertikalen Kanal in die Mitte des Ofens und verbreitet sich nach allen Seiten; die Verbrennungsprodukte entweichen durch Abzugskanäle in den Ofenecken. Die 6 Arbeitsthüren gestatten endlich ein leichtes und vollkommenes Umrühren des Röstguts.

Aus dem abgerösteten Pulver, welches aus Oxyden und schwefelsauren Salzen des Kupfers, Nickels und etwas Kobalt besteht, wird dann durch warme verdünnte Schwefelsäure so viel Kupferoxyd ausgelöst, dass der Rückstand Würfelnickel mit 80 Proc. Ni liefert. Durch Analysen an grösseren Posten bestimmt man die Kupferoxydmenge, die deshalb abzuscheiden ist; das Werk verkauft sein Produkt an englische Argentanfabriken, die, um bei den Schmelzereien unaufhörliche Rechnungen zu vermeiden, einen constanten Nickelgehalt von 80 Proc. verlangen. Beim Abscheiden des Kupfers ist etwas Kupferoxyd in Ueberschuss zu belassen, so dass das Nickeloxyd, das sich vielleicht löst, sich beim Umrühren wieder fällt und durch Kupferoxyd in der Lösung

ersetzt wird. Letztere wird abgezapft und auf Kupfervitriol verarbeitet.

Der sonstige Rückstand nach Ausscheidung des Kupfers wird mit Wasser ausgewaschen, getrocknet, noch einmal feingemahlen und 12 Stunden hindurch geröstet, hierauf mit in Wasser vorher zu einem dicken Brei angerührtem Weizenmehl zusammengemengt und auf einem Kupferblech abgedunstet. Ist die Masse zähe und zusammenhängend geworden, so wird sie mit Messern in Würfelform zerschnitten; die Würfel werden ferner erst auf Kupferblechen getrocknet und dann mit Kohlenpulver in Graphittiegeln zu Würfelnickel reducirt. Diese Reduktion erfolgt in einem Kokeszugofen, der 24 Tiegel aufnimmt, die mit je 15 Pfund Oxyd beschickt werden. Obige Kupferoxydabscheidung dient nicht nur zur Nickelanreicherung, sondern ist auch zur Entfernung eines Theils rückständigen Schwefels von Nutzen. Es ist nämlich sehr schwer, beim Steinrösten im Flammofen den Schwefel vollständig zu entfernen; es bilden sich recht viel schwefelsaure Salze, die ihre Säure selbst bei hoher Temperatur nicht ganz abgeben. Zur Unterstützung der Schwefelabscheidung pflegt man beim Rösten ab und zu Kohlenpulver hinzuzusetzen, welches durch seine reducirende Einwirkung die Zerlegung der schwefelsauren Salze erleichtert, indem sich schweflige Säure bildet, die entweicht. Bei der darauf folgenden Kupferoxydauslösung werden auch die schwefelsauren Salze gelöst, die rückständig sind, und es ist deshalb natürlich, dass dadurch ein ganz schwefelfreies Produkt erhalten werden muss.

Auf dem „Editha-Blaufarbenwerk" in Schlesien verarbeitet man ein aus eigenen Gruben stammendes ganz eigenthümliches mildes Erz von schwarzblauer Farbe, das aus Oxyden des Eisens, Mangans, Nickels und Kobalts besteht. Das in kleine Stücke zerschlagene Erz löst man in einer Reihe von Thongefässen mit concentrirter Salzsäure, die mittelst Dampfes erwärmt wird. Nach der Lösung des Erzes in möglichst wenig Säure fällt man das Eisen bei mässiger Wärme mit fein pulverisirtem kohlensauren Kalk (Marmor), den man in kleinen Mengen zusetzt je nachdem der Kalk von der Lösung gegen gefälltes Eisenoxyd absorbirt wird. Ist das Eisen gefällt, was man am beginnenden Nickelfällen erkennt, so wird die Lösung abgezapft und das gefällte Eisenoxydhydrat ausgewaschen, um als Ocher in den Handel zu kommen. Aus der eisenfreien Lösung fällt man dann zunächst mit Soda das Nickeloxyd, so lange dieses unvermengt fällt, darauf die Nickel- und Kobaltoxyde und zuletzt Kobaltoxyd allein. Den gemengten Niederschlag löst man von Neuem. Durch Lösung der Nickel- und Kobaltoxyde in verschiedenen Säuren und verschiedenen Temperaturen erzeugt man von Glas- und Porcellanfabriken, Vernickelungsanstalten etc. sehr hoch geschätzte Farbstoffe, z. B. Kobaltoxyd und Oxydulhydrat, Nickeloxyd, salpetersaure und schwefelsaure Salze u. s. w. Man stellt Versuche an, um mittelst einer Siemens'schen Maschine von 8 Pferdekräften die Kosten des Eisenfällens zu umgehen und aus der Erzlösung in Salz-

säure Nickel und Kobalt unmittelbar in metallischer Form auf Eisenblechen auszufällen.

In Oberschlema und Pfannenstiel in Sachsen gestattet man Unberufenen den Zutritt nicht. Man verwendet dort Kauferze, nickelhaltige Produkte von Kupfer- und Bleihütten und Erze von den norwegischen Gruben zu Modum, die Sachsen gehören. Hauptsächlich fabricirt man Farben. Auf der Nickelhütte von Matthes zu Schneeberg, die ausschliesslich Kauferze verarbeitet, soll dieselbe Methode, wie zu Oberschlema in Anwendung sein. Da die Erze kobaltreich sind, muss das Schmelzen mit arsenhaltigen Erzen im Flammofen erfolgen, wobei Kobalt in eine Speise übergeht, die sich zu unterst ansammelt, während sich über ihr ein Stein ablagert, der Kupfer und Nickel enthält. Die zum Smalteschmelzen zu kobaltarmen Erze werden im Flammofen mit Kalk und Quarz durch wiederholte oxydirende Schmelzungen zu einem fast eisenfreien Produkt concentrirt, aus welchem nach erfolgter Zerkleinerung und Röstung Kupferoxyd und schwefelsaure Salze mit warmer verdünnter Salzsäure ausgelöst werden. Der Rückstand, aus Kupfer- und Nickeloxyden bestehend, wird, wenn der Kobaltgehalt für besondere Zugutemachung zu klein ist, auf gleiche Weise, wie auf der Victoriahütte, in Würfelnickel verwandelt, im anderen Falle aber werden daraus auf nassem Wege Farbestoffe bereitet. Auf der nicht zugänglichen Hütte von Fleitmann & Witte zu Iserlohn behandelt man Nickel- und Kobaltglanz von Riechelsdorf bei Cassel, ferner norwegische Kauferze und Concentrationssteine. Zu Brixlegg in Tyrol kommen ausser silberhaltigem Bleiglanz, Kupferkies und Blende, auch nickel- und kobalthaltige Fahlerze vor, die man durch Speisschmelzung verwerthen will.

In der Nickelhütte zu Bornsdorf vor Wien erzeugt man ausser Messing und Rothguss auch Argentanartikel. Die Rohstoffe der letzteren bilden Würfelnickel, Mansfelder Raffinad und Prima-Zink. Das Werk besitzt zu Dobschau in Ungarn und Leogang im Salzkammergut bedeutende Kupfernickelgruben. Von dort gelangen Erze und nur hier Speise nach Losonez in Ungarn, wo diese Produkte mit ausländischen Erzen und Concentrationssteinen auf trockenem Wege in Würfelnickel mit verschiedenem Gehalt verwandelt werden. Dieses Würfelnickel darf 0,1 Proc. Schwefel enthalten, über dessen Unschädlichkeit die Consumenten im Allgemeinen einig zu sein scheinen. Das Etablissement zu Bornsdorf beschäftigt 1200 Arbeiter und verarbeitet ausser Messing, Bronze u. s. w. jährlich soviel Nickellegirungen, dass sie zusammen 1600 bis 1800 Ctr. reines Nickel enthalten. Da das geringste Argentan nur 4 bis 5 Proc. und das beste circa 15 Proc. Nickel enthält, so kann man die Bedeutung des Werkes hieraus beurtheilen, zumal alle Produkte Luxus- und Bedürfnissartikel von nur geringem Gewicht sind, wie Löffel, Messergriffe, Gabeln, Kellen, Teller, Fruchtschaalen, Leuchter u. s. w. Diese Produkte gelangen in alle Erdtheile; für einzelne Länder besitzt man verschiedene Modelle, so haben z. B. Deutschland, Dänemark,

Schweden, Russland u. s. w. eigene Suppenlöffelmodelle. Das Einschmelzen des Neusilbers erfolgt in kleinen mit Koks gefeuerten Zugöfen. Unter einer Kohlenpulverdecke schmilzt man in jedem Tiegel unter Umrühren circa 85 Pfund Würfelnickel, Kupfer und Zink in verschiedenen gegenseitigen Mengen. Nach ungefähr einhalbstündigem Schmelzen giesst man das Argentan theils in Formen (Büsten, Handgriffe u. s. w.), theils in Platten von circa 12 Zoll Länge, 8 Zoll Breite und $^{5}/_{8}$ Zoll Dicke, die zum Walzen bestimmt sind. Dieses erfolgt in vier Walzoperationen auf circa $^{1}/_{8}$ Zoll Blechstärke mit jedesmaligem Wärmen des Metalles. Nach dem letzten Anwärmen und vor dem letzten Walzen bringt man das Blech in eine Mischung von 1 Theil Schwefelsäure und 7 Theilen Wasser, in welcher dasselbe $^{1}/_{4}$ Stunde verbleibt und dann abgespült wird. Hierdurch wird von der Blechoberfläche ein wenig Kupfer und Zink gelöst, wodurch sie nach dem Walzen schöneren Glanz und Farbe erlangt. Aus den Blechen werden dann Gegenstände geschnitten, die man durch Pressung zu verschiedenen Zwecken weiter verarbeitet. Dies geschieht mit 2 Walzen, ein jedes Walzenpaar trägt an der Peripherie mehrere Formen für jeden Grad der Vollendung; der Gegenstand gelangt von einem Walzenpaare zum anderen, nachdem er vorher jedesmal erwärmt worden; nach dem Fertigpressen werden die Kanten genau abgefeilt. Werthvolle Arbeiten werden aber nicht gepresst, sondern gravirt. Sogenanntes Weissmetall, welches 20 bis 25 Proc. Nickel hält, wird mit feinem Marmorpulver auf mit Leder bekleideten rotirenden Scheiben polirt, aber nicht versilbert. Das zum Versilbern bestimmte Neusilber besteht gewöhnlich aus 3 Sorten mit verschiedenem Nickelgehalt. Das mit circa 15 Proc. Nickel wird stets an Ort und Stelle versilbert und dann mit der Hand mit einem glatten Polirstein und Oel gut polirt. Objekte mit circa 10 und nur 5 Proc. Nickel gelangen vielfach in ausländische Fabriken, wo sie versilbert und in den Handel gebracht werden. Das Versilbern oder Galvanisiren von Prima-Alpacca geschieht in Kästen, in welchen die Gegenstände in eine Lösung von Cyansilber-Cyankalium zwischen Platten von chemisch reinem Silber eingehängt werden. In jeden Kasten leitet man einen Strom, nach dessen Stärke und Zeitdauer die Stärke der Versilberung berechnet wird. In Bornsdorf und Iserlohn fabricirt man Material zu den deutschen Nickelmünzen, die 75 Theile Kupfer und 25 Theile Nickel mit $^{1}/_{2}$ Proc. Remedium enthalten. Hierzu verwendet man Würfelnickel mit 95 bis 98 Proc. Nickelgehalt, welches aus auf nassem Wege gefälltem Nickeloxyd reducirt wird. Die Münzen halten genau auf den festgesetzten Gehalt, während ein kleinerer Eisengehalt, vielleicht 1 Proc., übersehen wird. Der vielfach angestrebte Versuch, das Nickel in Neusilberlegirungen durch Mangan[1]) zu ersetzen, scheint sich nicht bewährt zu haben. In Wien sah man Löffel aus Kupfer, Zink und Mangan; sie ähnelten dem Weissmetall, waren aber etwas dunkler.

1) Vergl. Jahresbericht 1873 p. 162; 1874 p. 3; 1875 p. 8; 1876 p. 13.

Wie sie der oxydirenden Lufteinwirkung widerstehen, war indess noch nicht erwiesen.

Cl. Winkler[1]) verbreitet sich über die Herstellung grösserer Gussstücke von Nickel (und Kobalt). Die Darstellung dieser strengflüssigen Metalle in grösseren und dabei dichten, blasenfreien Gussstücken hat ihre ganz besonderen Schwierigkeiten; im Verlauf der hierüber angestellten Versuche sind von jedem der in Rede stehenden Metalle wohl an 100 Kilo in Mengen von je 2 bis 5 Kilo eingeschmolzen und gegossen worden. Besonders galt es: 1) die Erzeugung einer hinlänglich hohen Temperatur, 2) die Herstellung feuerfester Schmelzgefässe, 3) die Fernhaltung von Kohlenstoff und Silicium von den schmelzenden Metallen, 4) das Giessen in sauerstofffreier Atmosphäre, weil die Anwesenheit sauerstoffhaltiger Luft stets ein Saugen der Metalle und die Erzeugung blasiger Gussstücke zur Folge hat. Als Schmelzapparat diente ein runder feuerfester Ofen mit hoher Esse, worin statt eines Rostes eine durchlochte Eisenplatte eingelegt worden war, welche gleichzeitig die Decke eines Windreservoirs bildete. Die Construktion war eine ähnliche wie diejenige des bekannten Deville'schen Gebläseofens. In die Mitte der eisernen Platte kam auf einen sogenannten Käse aus feuerfestem Thon der beschickte Tiegel zu stehen, worauf der Ofen mit Holzkohlen gefüllt und zu mässiger Rothglut erhitzt wurde. Nachdem dies geschehen, wurde Kohle und Asche entfernt, der ganze Ofen gut gereinigt, frische Holzkohle aufgegeben und nun von unten der Wind eines Cylindergebläses zugeführt, welches in der Minute 7 bis 9 Cubikm. Luft lieferte. Die Verbrennung erfolgte jetzt auf das Lebhafteste unter Entwickelung hoher Hitze; durch fortwährendes Einstossen eines eisernen Stabes in das Brennmaterial wurde das Hohlbrennen und das Kaltblasen des Tiegels sorgfältigst zu verhindern gesucht. Holzkohle allein gab zu flüchtige Hitze; Koks allein liessen bald Verschlackung eintreten, es wurde deshalb mit dem Brennmaterial derart gewechselt, dass man schmolz:

5 Minuten lang mit reiner Holzkohle
5 „ „ „ 2 Vol. Holzkohle und 1 Vol. Koks
5 „ „ „ 1 Vol. Holzkohle und 1 Vol. Koks
5 „ „ „ reiner Koks.

Bei Beobachtung dieser Regel erzielte man vollkommene, für das Auge ganz unerträgliche Blauglut und vermochte innerhalb 20 Minuten 5 bis 6 Kilo Kobalt oder Nickel sicher in dünnen Fluss zu bringen, ohne dass der Ofen zuschlackte. Es wurde sodann der Wind abgestellt, der thönerne Vorsetzer, welcher die Brust des Ofens bildete, abgenommen, das Brennmaterial behend herausgezogen und dem Tiegel, welcher zu-

1) Cl. Winkler, Berichte der sächs. Gesellschaft der Wissenschaften vom 21. Juni 1875; Dingl. Journ. CCXXII p. 175; Berg- und hüttenm. Zeit. 1876 Nr. 52 p. 447; Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVII Nr. 4 p. 186; Chemic. News 1877 XXXV Nr. 908 p. 166.

meist vollkommen erweicht war, eine halbe Minute zu oberflächlicher Erstarrung gegönnt, worauf man ihn mit der Zange fassen und herausheben konnte. Der fest aufgeschmolzene Deckel wurde dann sofort mit Meissel und Hammer entfernt und das in blendender Glut befindliche Metall in eine Form aus trockenem Sand oder gebranntem Thon gegossen.

Die beim Schmelzen angewendeten Tiegel wurden nach vielen Variationen am zweckmässigsten durch eine Combination mehrerer Tiegel aus verschiedenem Material erhalten. Einfache Tiegel, selbst die besten englischen Graphittiegel, widerstanden der Hitze nie, sondern flossen zusammen. Man setzte deshalb in einen derartigen Tiegel einen hessischen Thontiegel, füllte die Zwischenräume mit Chamotte aus und bettete in den Thontiegel mit Hilfe eines Magnesiafutters wieder einen grossen Tiegel aus Elgersburger Porcellan ein. Es kam nur selten vor, dass alle drei Tiegel geschmolzen waren; gewöhnlich war der Graphittiegel ganz verschwunden und der hessische stark angegriffen, immerhin aber doch nur so, dass er im Verein mit dem Magnesiafutter noch eine hinlänglich schützende Hülle für den Porcellantiegel bildete. Die Deckel mussten die Stärke gewöhnlicher Mauerziegel haben, wenn sie nicht wegschmelzen sollten. Nachdem der Tiegel gefüllt war, wurde der Deckel aufgesetzt und das Ganze bis auf eine kleine Oeffnung mit einem Gemenge von gebranntem und ungebranntem Porcellanthon und Wasserglas lutirt. Hierauf musste wenigstens 24 Stunden lang getrocknet und sehr vorsichtig angewärmt werden.

Die Tiegelbeschickung war folgende: Zunächst wurde reines geglühtes und gemahlenes Kobalt- oder Nickeloxydul mit 10 bis 12 Proc. reiner Stärke oder feinstem Weizenmehl innig gemischt und dieses Gemenge in einen Tiegel gebracht, welchen man in einen zweiten setzte, so dass alle Zwischenräume mit Holzkohlenpulver gefüllt werden konnten. Es wurde hierauf bis zum mässigen Glühen erhitzt und erkalten gelassen. Der innere Tiegel enthielt dann Kobalt- oder Nickelmetall in Gestalt eines zarten Pulvers, welches jedoch etwas kohlenstoffhaltig war. Im Uebrigen enthielt es nur Spuren von Verunreinigungen, war frei von Eisen, Kupfer, Arsen, Schwefel u. s. w.; das Kobalt enthielt etwa 0,3 Proc. Nickel, wie umgekehrt das Nickel 0,3 bis 0,5 Proc. Kobalt enthalten mochte. Das feine Metallpulver wurde nun mit 25 bis 30 Proc. seines Gewichtes reinen Kobaltoxyduls beziehungsweise Nickeloxyduls innig gemengt, das Gemenge in den in gedachter Weise umhüllten Porcellantiegel gebracht und, wie beschrieben, eingeschmolzen. Der Sauerstoff der zugesetzten Oxyde verbrannte hierbei den geringen Kohlenstoff der Metalle vollständig, und man fand schliesslich nicht allein das reine Metall, sondern auch den zugesetzten Oxydüberschuss in vollkommenem Flusse. Beim Giessen begann das Metall, sobald es in die Form gebracht worden war und erstarren wollte, gewöhnlich lebhaft zu schäumen und zu spritzen, wahrscheinlich weil es Sauerstoff ab-

sorbirt hatte, den es nun plötzlich entweichen liess. Man erhielt in Folge dessen stets undichte, blasige Güsse. Es wurde deshalb um den Einguss der Form ein starker Baumwollendocht gelegt, welcher mit Theer oder Petroleum getränkt war. Bei der Annäherung des heissen Tiegels entzündeten sich diese und bildeten eine grosse reducirende Flamme, durch die hindurch das Giessen erfolgte. Auf solche Weise gelang es, das Metall vom absorbirten Sauerstoff zu befreien und Güsse zu erhalten, welche dicht oder doch fast ganz dicht waren. Die Gussstücke liess man langsam erkalten, befreite sie oberflächlich vom anhaftenden Sande und nahm dann mit Hilfe der Hobelmaschine an allen Seiten 5 bis 6 Millim. weg, wodurch die sogenannte Gussschwarte vollkommen beseitigt wurde. —

J. Mason und Al. Parkes[1]) liessen sich (in England) Methoden patentiren zur Behandlung der Nickelerze und Nickellegirungen. Die Patentbeschreibung ist so unklar und unverständlich, dass wir es unterlassen müssen, sie mitzutheilen. Christofle und Bouilhet[2]) (in Paris) liessen sich ein Verfahren der hydrometallurgischen Nickelgewinnung (namentlich aus den Erzen von Neu-Caledonien) für Frankreich patentiren. Das Wesentliche der Methode ist bereits im vorigen Jahresbericht[3]) angeführt.

Goulier[4]) hebt hervor, dass Neusilber ohne merkliche magnetische Wirkung sei, dass dagegen eine Vernickelung von Boussolen in Folge der magnetischen Kraft des reinen Nickels nicht zulässig wäre[5]).

G. Ph. Schweder[6]) gab in seinen Beiträgen zur Bestimmung des Nickels und Kobalts auf elektrolytischem Wege eine Analyse einer deutschen Nickelmünze. Er fand:

Kupfer . . .	74,47
Nickel . . .	24,81
	99,28

C. Killing[7]) (aus Hagen) fand (im Wintersemester 1876/77) bei der Analyse deutscher Scheidemünzen:

1) J. Mason und Al. Parkes, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1876 p. 894.

2) Christofle und Bouilhet, Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVIII Nr. 2 p. 95.

3) Jahresbericht 1876 p. 267.

4) Goulier, Bullet. de la soc. d'encourag. 1877 Juin p. 321.

5) Der Verf. obiger Notiz ventilirte die Frage, woher es komme, dass Nickellegirungen magnetisch inactiv seien, während Messing, das nur kleine Mengen Eisen enthalte, zur Herstellung von Compassen wegen der magnetischen Wirkung einer solchen Legirung untauglich sich erwies.

6) G. Ph. Schweder, Berg- und hüttenm. Zeit. 1877 Nr. 2 p. 12.

7) Originalmittheilung vom 20. Februar 1877.

	1-Pfennigstück.	2-Pfennigstück.	5-Pfennigstück.
Kupfer . . .	96,34	94,80	74,81
Zink . . .	3,15	4,20	—
Zinn . . .	0,99	1,24	—
Nickel . . .	—	—	25,02
Kobalt . . .	—	—	Spuren
Eisen . . .	—	—	0,12

Zinn.

Wie E. Charlon[1]) berichtet, sind neuerlich in Toscana bei *Lampiglia Maritima* unweit des Monte Caloi alte Zinnerzbaue aufgedeckt worden. Nach einer Analyse von Blanchard hatten zwei Proben dieses Zinnsteines folgende Zusammensetzung:

	I	II
Zinnoxyd	92,40	75,18
Eisenoxyd . . .	3,94	4,00
Kohlensaurer Kalk .	3,34	19,64
Blei und Wismuth .	—	Spuren
	99,23	98,82
Metallisches Zinn .	72,40	58,90

Nach einem Bericht von Crozet[2]) findet sich unter dem Wasser der kleinen Bucht bei Truro (England) eine werthvolle Ablagerung von Seifenzinn, die von Schlamm und Sand bedeckt wird und auf dem felsigen Grund lagert. Nachdem die Ausbeutung dieses Vorkommens in verschiedenen Zeitperioden verfolgt, liegen gelassen und wieder aufgenommen worden, wurde sie 1843 aufgegeben, da die gewonnenen Resultate mit den Kosten nicht im Verhältniss standen. 1871 nahm man die Arbeiten mittelst neuer Processe wieder auf, deren Erfolg ihren Werth bestätigte. Man untersuchte das Terrain zunächst mittelst Bohrungen im offenen Meer, welche erwiesen, dass die Zinnerzablagerung unmittelbar auf dem Felsengrunde ruhte, eine abwechselnde Mächtigkeit von 0,45 bis 1,20 Meter besass und in einer Höhe von 18 Metern mit Schlamm und Sandmassen bedeckt war. Die Bohrlöcher sollten 0,125 Meter Durchmesser haben; da sie aber auf die ganze Länge zu verrohren waren und es sehr schwer gewesen wäre, so weite Röhren nach dem Niederbringen wieder herauszuziehen, da der umhüllende Schlamm energisch anhaftete, so zog man Bohrlöcher von 0,075 Meter Weite vor. Die bei diesem verminderten Durchmesser durch die Sonde erhaltenen Proben waren genügend, um die Reichhaltigkeit der Lagerstätte darzuthun. Sie werden gegenwärtig von einem am Strande 32,9 Meter tief niedergebrachten Schachte aus mit Erfolg ausgebeutet.

Ueber die bleihaltige Zinnfolie und deren Verwendung

---

1) E. Charlon, Annal. des mines 1876 IX p. 119; Dingl. Journ. CCXXIV p. 654.
2) Berg- und hüttenm. Zeit. 1876 p. 448.

macht R. Kayser[1]) (aus dem Gewerbemuseum in Nürnberg) weitere Mittheilungen[2]). Die Zinnfolie wird in vielen Fällen zum Umhüllen von Gegenständen verwendet, um sie vor der Einwirkung der Luft, resp. dem Verderben zu schützen. Vorzugsweise findet die Zinnfolie Verwendung zum Einhüllen von Seifen, Käse, Chocolade, Thee, Kaffeesurrogat, Schnupftabak etc. Die Metallfläche kommt in allen diesen Fällen in unmittelbare Berührung mit dem betreffenden Gegenstande, und eignet sich ganz besonders das Zinn für diese Verwendungsart, einerseits wegen seiner grossen Dehnbarkeit, andererseits wegen der Unschädlichkeit desselben und seiner Verbindungen, sowie der grossen Beständigkeit des Zinns gegenüber den Einflüssen der Luft und zahlreicher anderer chemischer Agentien. Diese vortheilhaften Eigenschaften, welche das reine Zinn besitzt, werden indessen in vielen Fällen durch einen Bleigehalt vermindert, oft geradezu in ihr Gegentheil verkehrt, und es ist schon, und nicht einmal selten, vorgekommen, dass angebliche Zinnfolien, in welchen vorhin genannte Gegenstände verpackt waren, mit weit mehr Recht, ihres überwiegenden Bleigehaltes halber, Bleifolien genannt zu werden verdienten. Bei der weit geringeren Widerstandsfähigkeit des Bleies gegen verschiedene Agentien, besonders organischer Natur, und bei der Giftigkeit seiner Verbindungen ist eine Verwendung derartiger Folien entschieden zu verwerfen, und bieten dafür zahlreiche Vergiftungsfälle Belege, welche eingetreten sind durch einen Bleigehalt von besonders Schnupftabak, Käse u. a. m., und welche aus der zur Umhüllung verwendeten Folien herrührte. Der Schnupftabak hat vorzüglich Veranlassung gegeben zu Bleivergiftungen, und ist bei dem continuirlichen Gebrauche desselben von einer Person eine ganz besonders günstige Bedingung für das Entstehen von chronischen Bleivergiftungen mit ihren oft tödtlichen Ausgängen gegeben. Die Einwirkungsart von der verpackten Substanz auf das Folienblei wird nach der Natur derselben verschieden sein, und zum Theil in mechanischen, im Abreiben, z. B. bei Thee, zum Theil in chemischen Einflüssen, wie bei Käse, zu suchen sein, oft auch mögen beide Faktoren zusammenwirken. Es müsse nun die Frage aufgeworfen werden, welche Mittel zu wählen sind, um einer solchen, die Gesundheit zahlreicher Menschen bedrohenden Erscheinung entgegen zu treten, resp. sie zu beseitigen, und es handelt sich zunächst darum, festzustellen, dass der Bleigehalt der Folie ein von dem Fabrikanten derselben absichtlich herbeigeführter ist. Ein Bleigehalt des in den Handel kommenden Rohzinns, wenigstens der meist verwendeten Sorten, des englischen, des Banca-Zinns und des australischen Zinns, ist stets vorhanden, jedoch beträgt er in den meisten Fällen nur 0,2 bis 0,5 Proc., und übersteigt nie 1 Proc.; ein solcher Bleigehalt nun ist als ein normaler und seiner Geringfügigkeit halber als von keinem

1) R. Kayser, Mittheil. des Bayer. Gewerbemuseums 1877 Nr. 6 p. 22; Industrie-Blätter 1877 Nr. 24 p. 211; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 105.

2) Jahresbericht 1876 p. 274.

schädlichen Einflusse auf eben erwähnte Gegenstände zu erachten. Uebersteigt der Bleigehalt einer Zinnfolie 1 Proc., so hat ein absichtlicher Zusatz von Blei stattgefunden. Leider existirt eine gesetzliche Bestimmung, nach welcher ein Bleigehalt von bis zu 12 Proc. in zum Verpacken von Speeereiwaaren dienenden Folie gestattet ist, und ist leicht ersichtlich, dass, wenn es überhaupt gestattet ist, dem Folienzinn Blei zuzusetzen, eine Controle über die Einhaltung der festgesetzten Grenze in der Praxis sehr schwer ausführbar ist, ganz abgesehen davon, dass ein Bleigehalt von 12 Proc. doch schon als ein, gelinde ausgedrückt, sehr bedenklicher zu betrachten ist. Es ergibt sich sonach der Schluss, dass eine Bestimmung [1]) zu treffen sein wird, nach welcher eine Zinnfolie überhaupt keinen Bleizusatz erhalten und nicht mehr als höchstens 1 Proc. Blei enthalten darf. Es mag schliesslich noch hinzugefügt werden, dass der durch Bleizusatz oft bezweckte billige Preis der Folie nur ein scheinbarer ist, wenn man nicht blos das Gewicht der Folie, sondern auch ihre Fläche berücksichtigt, weil ein Bleigehalt die Dehnbarkeit des Zinns erheblich vermindert. —

Ueber das Klingendmachen von Britanniametall, über welches wir bereits im vorigen Jahresberichte eine kurze Notiz [2]) brachten, entnehmen wir der Specification des von Silliman [3]) (in New-Haven) genommenen Patent Folgendes: Die Erfindung bezieht sich auf Britannia-Metall, Weissmetall und ähnliche Legirungen, welche aus Zinn [4]) oder einem andern weichen Metall mit Antimon, Kupfer, Zink etc. bestehen. Das Verfahren besteht darin, dass die Gegenstände aus solchen Legirungen während einer kurzen, aber bestimmten Zeit der Einwirkung einer bestimmten Temperatur ausgesetzt werden, die dicht unter ihrem Schmelzpunkte liegt. Der angewendete Apparat besteht aus einem kupfernen oder eisernen Gefäss, das durch eine leicht regulirbare Wärmequelle, z. B. einen guten Gasofen, erwärmt werden kann. Dasselbe wird mit Paraffin oder einem schweren Mineralöle gefüllt, das keine Bestandtheile von niedrigem Siedepunkt enthält und auf mindestens 260° C. erhitzt werden kann, ohne zu sieden; geeignet sind z. B. die Oele, die im Handel unter dem Namen Downer's Spindle Oil und Merrill's Neutral Heavy Hydrocarbon Oil vorkommen und nicht unter 25° B. haben dürfen. Dieses Paraffin- oder Oelbad wird auf circa 220° C. und dann weiter allmälig auf etwa 230° C. erwärmt, d. h. bis dicht unter den Schmelzpunkt des Britannia-Metalls, der selbst-

---

1) Eine solche Bestimmung zu treffen, ist Sache des Reichsgesundheitsamtes. D. Redakt.

2) Jahresbericht 1876 p. 275.

3) Deutsche Industriezeit. 1876 p. 501; Dingl. Journ. CCXXV p. 268; Chem. Centralbl. 1877 p. 175.

4) Dass Zinn und Zinnlegirungen klingend gemacht werden können, ist eine bekannte und von den Gewerben bereits verwerthete Sache. Auch Blei soll unter Umständen (nach Lemery und Réaumur) tönend gemacht werden können. Vergl. Jahresbericht 1859 p. 127.

verständlich nach der Zusammensetzung des letztern etwas verschieden ist. Es ist ganz wesentlich, dass der Schmelzpunkt und der Erstarrungspunkt der Legirung genau bestimmt wird. Werden die Gegenstände im Bade aufgehängt, so halten sie eine um mehrere Grade höhere Temperatur aus, als wenn sie die Seiten oder den Boden des Metallgefässes berühren. Die Temperatur des Bades soll sich dem Schmelzpunkte der Legirung bis auf etwa 3° C. nähern; die Dauer der Einwirkung ist von der Grösse und dem Gewicht des Gegenstandes abhängig, für kleine, dünne Gegenstände genügen 15 bis 30 Sekunden, für grössere und schwerere Gegenstände, wie Krüge, Terrinen etc., kann die Dauer der Eintauchung eine Minute und mehr betragen. Bei der Behandlung in der angegebenen Temperatur müssen die Gegenstände, die dabei sehr biegsam werden, so unterstützt werden, dass sie vor Formveränderung geschützt sind; jede Berührung mit metallenen Werkzeugen muss dabei vermieden werden, da dieselben die Gegenstände zerschneiden würden. Gegenstände, die nur mit einer Fläche gebadet werden sollen, können etwas länger behandelt werden als solche, die vollständig eingetaucht werden. Zu beachten ist, dass die eingetauchten Gegenstände vollkommen trocken sind; die Dämpfe des Bades sind in einen gutziehenden Schornstein abzuleiten. Die Schnelligkeit der Abkühlung ist ohne Einfluss auf das Endresultat. Die so behandelten Gegenstände verlieren etwas an Dichtigkeit, werden aber nicht porös, zugleich werden sie merklich härter. Die Umwandlung bezeichnet Silliman als eine krystallinische Anordnung der einzelnen Theilchen. Die Gegenstände können nach der Umwandlung auf der Drehbank etc. behandelt werden, ohne ihre Klangfähigkeit zu verlieren, lassen sich aber weder walzen noch ziehen.

Quecksilber.

Teuber[1]) lieferte Untersuchungen der Rauchgase der Quecksilberöfen in Idria. Der Rauch der Oefen entweicht, nachdem er die mit Wasser gekühlten Condensationsröhren, dann ein System von Kammern und Kanälen durchzogen, und die zur Herstellung des nöthigen Zuges am Fusse des am Gebirgsabhange sich hinanziehen den Centralkanales eingerichtete Rostfeuerung passirt hat, durch die am Endpunkte dieses 270 Meter langen Kanales stehende 14 Meter hohe Esse. Die geringe Menge Quecksilber, welche mit dem Rauche durch die Esse entweicht, ist nicht als Dampf, sondern mechanisch mit den fixen Rauchbestandtheilen, dem Russ oder Stupp, gemengt vorhanden. Der Quecksilbergehalt des Russes ist sehr verschieden und wechselt nach dem Verf. zwischen 1 und 47 Proc. Quecksilber, welches als

1) Teuber, Oesterreich. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen 1877 p. 123; Dingl. Journ. CCXXV p. 214.

Metall, als Salz, namentlich basisch schwefelsaures Quecksilber, und als Schwefelquecksilber vorhanden ist. Vier Russproben enthielten z. B. an Quecksilber:

als Salz	7,32	3,06	6,10	12,69
metallisch	3,12	14,59	0,92	0,17
als Schwefelquecksilber	27,33	1,83	3,40	9,80
	37,77	19,48	10,42	22,66

Nach drei Versuchen von Patera im Sommer 1876 entwichen 201, 770 und 1088, im Durchschnitt 686 Grm. Quecksilber aus der Centralesse, etwa 0,007 Proc. der Erzeugung. Da das im Rauche enthaltene Quecksilber vorwiegend als Schwefelquecksilber vorhanden ist, so sind die Befürchtungen der Schädlichkeit dieses Rauches für die Umgegend jedenfalls übertrieben.

Die erste Russprobe hatte folgende Zusammensetzung:

Quecksilber in metallischer Form .	3,12
„ sulfat	10,83
„ sulfuret	31,10
Eisenvitriol	6,02
Bittersalz	7,50
Kaliumsulfat	1,24
Ammonsulfat	0,54
Kieselerde	2,20
Organische Stoffe mit Aether extrahirt	5,00
Kohle	19,80
Wasser und aromatische Stoffe . .	10,30
	97,65

Der gasförmige Theil des Essenrauches besteht aus Schwefelwasserstoff, Schwefligsäure, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Sauerstoff, Stickstoff und Wasserdampf. Schwefelwasserstoff und Schwefligsäure wurden gewichtsanalytisch, die übrigen volumetrisch nach Bunsen bestimmt. Von mehreren nicht wesentlich von einander abweichenden Analysen sei folgende angeführt:

SH_2	= 0,004	
SO_2	= 0,050	
CO_2	= 5,636	
CO	= 1,740	
O	= 15,400	= Luft 73,33
N	= 77,170	= N 19,24
	100,000	

Endlich wurde das der Centralesse binnen 24 Stunden entströmende Gasquantum überhaupt aus dem Essenquerschnitte (1,331 Quadratmeter) und der Rauchgeschwindigkeit bestimmt; letztere liess sich mittels kleiner Papierstückchen aus der Zeit, welche sie vom Auslassen bis zum Erscheinen an der vom Eintragspunkte in 14 Meter Höhe ausmündenden Essenkrone benöthigten, für diesen Zweck hinreichend genau ermitteln und beträgt selbe in der Secunde durchschnittlich 1,66 Meter. Hiernach gibt die Esse täglich etwa 5,9 Cubikm. Schwefelwasserstoff, 73,5 Cubikm. Schwefligsäure, 8285 Cubikm. Kohlensäure und 2558

Cubikm. Kohlenoxyd in die Atmosphäre. Von der Wirkung auch des gasförmigen Theiles dieses Rauches ist daher auch wenig zu fürchten, wie dies auch durch die tadellose Vegetation in der Umgebung bestätigt werde.

S. Meunier[1]) wies nach, dass Quecksilber aus seinen Lösungen durch natürliche Schwefelmetalle (Bleiglanz, Pyrit, Kupferkies, Blende und Zinnober) metallisch gefällt werden könne.

Als Mittel gegen Vergiftung durch Quecksilberdämpfe empfiehlt Melsens[2]) Jodkalium, das die vom Organismus aufgenommenen unlöslichen Quecksilberverbindungen löslich mache und durch den Harn abscheide (in gleicher Weise auch die Bleiverbindungen, vergl. Seite 182).

Quecksilber-Produktion[3]). Die californischen Quecksilbergruben erzeugten im Jahre 1875 im Ganzen 40,900 Flaschen Quecksilber à 34,5 Kilogrm. oder im Ganzen 1420 Tons.

Es producirten:

die Reddington-Grube . .	13,000 Flaschen
„ New-Almaden-Grube .	9,000 „
„ New-Idria- „ . .	8,800 „
„ Guadeloupe- „ . .	3,400 „
„ Great-Western- „ . .	3,400 „
„ St. John- „ . .	700 „
„ Liverdale- „ . .	700 „
„ Buckeye- „ . .	700 „
„ Manhattan- „ . .	450 „
„ Great-Eastern- „ . .	400 „
„ Phowic- „ . .	350 „

Ausser den genannten Gruben ist auch noch die von „Sulphur Bank" zu nennen, welche unter den amerikanischen Gruben einen zweiten Rang einnimmt. Ueberdies sind noch einige kleinere Quecksilber-Vorkommen entdeckt worden, die aber in der Gesammtstatistik keinen Platz gefunden haben.

Die Produktion Spaniens (Almaden) beläuft sich gegenwärtig auf 25,000 Flaschen.

Oesterreich. Krain — vorzüglich Idria producirte im Jahre 1875 — 10,720 Flaschen.

Die Gesammtproduktion an Quecksilber wird auf 100,000 Flaschen geschätzt.

Metallurgische Literatur.

1) A. Ledebur (Prof. an der k. s. Bergakademie zu Freiberg in Sachsen). Die Verarbeitung der Metalle auf mechanischem Wege. Lehrbuch der mechanisch-me-

1) S. Meunier, Compt. rend. LXXXIV p. 638; Dingl. Journ. CCXXV p. 406; Monit. scientif. 1877 Mai p. 548; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 896.

2) Melsens, Iron 1877 Nr. 231 p. 741; Berg- und hüttenm. Zeit. 1877 p. 236.

3) Berg- und hüttenm. Zeit. 1877 Nr. 20 p. 171.

tallurgischen Technologie. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen. Braunschweig 1877.

Die Verarbeitung der rohen Metalle durch mechanische Formveränderungen zu Gegenständen des Gebrauchs bildet eine der wichtigsten Aufgaben menschlichen Gewerbfleisses, und die Berufsthätigkeit von Millionen ist in jener Formgebung der Metalle begründet. Wenn auch seit dem Aufblühen der metallurgischen Wissenschaften schon manche erprobte Feder die Darstellung der Vorgänge bei der Abscheidung der Metalle sich zur Aufgabe stellte, so fehlte seither doch ein Lehrbuch, welches, da anknüpfend, wo die Hüttenkunde aufhört, in wissenschaftlicher Form jene weitere mechanische Verarbeitung der dargestellten Metalle als selbstständiges Ganze — nicht als Theil eines allgemeiner gefassten Lehrbuchs der gesammten mechanischen Technologie — behandelte. Der rühmlichst bekannte Verf. kann daher mit Sicherheit auf den Beifall und die Dankbarkeit eines grössern Leserkreises rechnen, dass er die Bearbeitung eines in dem angedeuteten Sinne verfassten Lehrbuchs unternahm. Die persönlichen Verhältnisse des Verf.'s, welcher von der Stellung als technischer Vorstand eines grössern Eisenwerks auf den Lehrstuhl berufen wurde, sind eine Bürgschaft dafür, dass in der Bearbeitung Theorie und Praxis sich gleichberechtigt die Hände reichen; die Abbildungen, deren Zahl sich auf ca. 800 belaufen soll, sind fast ausnahmslos der Wirklichkeit entnommen und bieten dadurch dem Lernenden ein doppeltes Interesse.

Das ganze Werk, von welchem die *erste* Lieferung (die Einleitung und die Formgebung der Metalle und Legirungen durch Schmelzen und Giessen enthaltend) vorliegt, soll in 5 bis 6 Lieferungen erscheinen. Die zweite Lieferung, den Schluss der Formgebung durch Schmelzen und Giessen umfassend, ist bereits unter der Presse, der Druck der dritten Lieferung, welche die Formgebung durch Hämmern, Pressen, Walzen und Ziehen behandelt, ist in Vorbereitung. In den folgenden Lieferungen wird den Werkzeugmaschinen für die Metallverarbeitung eine gebührende Beachtung gewidmet werden, hieran eine Besprechung der Arbeiten für die äussere Verschönerung und Erhaltung der Metallwaaren (Emailliren etc.) sich reihen und zum Schlusse einige der vorzugsweise interessanten Specialzweige metallurgischer Gewerbsthätigkeit (Darstellung von Münzen, Röhren, Nadeln, Schreibfedern u. a.) besprochen werden. (Eine eingehende Besprechung des trefflichen und in jeder Hinsicht angelegentlich zu empfehlenden Werkes behalten wir uns bis zum vollständigen Erscheinen desselben vor.) *βϱ.*

2) Das Eisenhüttenwesen in den Vereinigten Staaten von Nordamerika von Dr. H. Wedding, Königl. Geheimen Bergrath. I. Mit 2 Tafeln. II. Mit 12 Tafeln. Berlin, Verlag von Ernst & Korn. 1877.

Die vorstehende Schrift ist das Ergebniss einer von dem Verf. bei Gelegenheit des Besuchs der Centennialindustrieausstellung zu Philadelphia 1876 unternommenen Reise in den für Eisenindustrie wichtigen Regionen der Vereinigten Staaten von Nordamerika. Nach einer kurzen Einleitung wird im 1. Abschnitt die orographische und geognostische Beschaffenheit, durch eine Karte erläutert, abgehandelt. Dann folgen im 2. Abschnitt die Eisenerze. Ein Rückblick ergibt unter Anderem, dass die Erzförderung jährlich an 3,700,000 Tonnen beträgt, was bei 60 Proc. Gehalt einer Roheisenproduktion von 2,220,000 Tonnen entspricht. Der Bergbau leidet noch unter dem Mangel an allgemeinen Voruntersuchungen; in Bezug auf Abbaumethoden, Förderung und Wasserhaltung ist noch Manches mangelhaft, aber bei dem an vielen Orten bereits einzurichtenden unterirdischen Bergbau statt Tagebaues bricht sich die Erkenntniss von der Nothwendigkeit eines geregelten Bergbaues allgemeine Bahn. Die Eisenerze leiden im Allgemeinen Mangel an Mangan, sind reich an Kieselsäure und arm an Thonerde, wodurch die Eigenthümlichkeiten des nord-

amerikanischen Eisenhüttenwesens hauptsächlich bedingt sind; nur einzelne Erze gestatten wegen Mangels an Phosphor deren Anwendung zum Bessemerprocess, namentlich die Erze vom Lake Superior, in Folge dessen diese selbst die ungeheure Entfernung der Gewinnungspunkte von den fossilen Kohlen überwinden lassen. Bei den jetzigen Aufschlüssen genügt die vorhandene Erzmenge sowohl für den gegenwärtigen Bedarf, als auch für die voraussichtliche Produktion der kommenden Jahrzehnte. Die Einfuhr fremder Erze beschränkt sich nur auf geringe Mengen, 1875 auf etwa 73,000 Tonnen. Das zweite Heft dieses interessanten Reiseberichtes behandelt im 3. Abschnitt den Brennstoff hinsichtlich seines Vorkommens, seiner Qualität und Zubereitungsweise; im 4. Abschnitt die Zuschläge (Kalkstein und Dolomit, dessen Magnesiagehalt die meist spärlich vorhandene Thonerde in den strengflüssigen, von einem Eisengehalt häufig schwarzen Schlacken ersetzen muss); im 5. Abschnitt von der Roheisenerzeugung mit fossilem Brennmaterial, mit Koks und Holzkohlen; im 6. Abschnitt die Darstellung von schmiedbarem Eisen und zwar Flusseisen (Bessemerwerke, Siemens-Martinprocess) und Schweisseisen (Puddelwerke, Frischherde, Rennarbeit, Cementstahlerzeugung); im 7. Abschnitt die Verfeinerung des Eisens (Tiegelgussstahl, andere Verfeinerungsarbeiten). Zahlreiche Holzschnitte und Tafeln erläutern den Text. Die Schrift ist für das Studium des Eisenhüttenwesens von bleibendem Werthe.

3) Das Berg- und Hüttenwesen auf der Weltausstellung in Philadelphia im Jahre 1876. Von F. Althans, Oberbergrath in Breslau und Mitglied des Preisgerichts in Philadelphia. Berlin, Ernst u. Korn. 1877.

Einleitung. I. Mineralische Rohstoffe. Sammlungen von Mineralien, Erzen und beibrechenden Gesteinen; Mineralkohlen; Bausteine, Marmor, Schiefer etc.; andere Erden und Steine für technische Zwecke; Steinsalz und lösliche Mineralien, Schwefel, rohe mineralische Düngstoffe. II. Metalle, metallurgische Produkte und Processe. Gold, Silber, Platin, Quecksilber und die seltenen Metalle; Eisen und Stahl; Kupfer; Zink, Blei, Antimon und andere Metalle; Ergebnisse von bezüglichen Scheidungsprocessen. Legirungen als Rohstoffe betrachtet (Messing, Neusilber, Phosphorbronze); Elektrometallurgie (Vernickelung). III. Maschinen, Werkzeuge und Apparate beim Berg- und Hüttenwesen. Gesteinsbohrmaschinen und Schrämmaschinen; Quellen- und Schachtbohrungen, Oelmaschinerie; Maschinen, Apparate und Werkzeuge zum Schrämen in Kohle; Fördermaschinen und Zubehör; Pumpen, Wasserhaltung, Wettermaschinen; Aufbereitung: Quetsch- und Pochwerke, Mühlen, Pfannen, Rätter, Siebe, Setzmaschinen und Concentratoren; Oefen, Schmelzapparate und Zubehör; Maschinerie beim Bessemern und bei anderen Stahlbereitungsprocessen; Walzwerke, Luppen-Mühlen. IV. Bergbaukunst, geologische Karten und Profile, Modelle. Schlussbemerkungen. Literatur über die Centennialprogramme und Kataloge der verschiedenen Länder zur Ausstellung.

4) Das Hüttenwesen mit besonderer Berücksichtigung des Eisenhüttenwesens in den Vereinigten Staaten Amerika's von Franz Kupelwieser, Professor der Hüttenkunde an der k. k. Bergakademie in Leoben u. s. w. Mit 5 Tafeln. Wien, Faesy & Frick. 1877.

Sind auch durch die auf Veranlassung des Besuches der Weltausstellung in Philadelphia (1876) erstatteten Berichte von P. Tunner und H. Wedding über das Eisenhüttenwesen in den Vereinigten Staaten wichtige Kenntnisse verbreitet, so wird durch dieselben doch der vorliegende Reisebericht (ein Heft des officiellen österreichischen Berichtes bildend) keineswegs entbehrlich gemacht. Erstattet von einem der bewährtesten, mit der Theorie und Praxis gleich vertrauten Hüttenmänner bietet derselbe bei grosser Ausführlichkeit neue

Gesichtspunkte bei Beurtheilung der metallurgischen Verhältnisse der Vereinigten Staaten und verbreitet sich vielfach in Details, die namentlich für den Praktiker werthvoll sind. Wir machen deshalb hierdurch auf das gediegene, gut ausgestattete Werk aufmerksam. Von den erwähnten Berichten unterscheidet sich der vorliegende noch dadurch, dass in demselben auch noch andere Länder und die anderen Metalle ausser Eisen in Rücksicht gezogen werden. Zahlreiche instruktive Figuren erläutern den Text, welcher sich u. A. verbreitet über: die Vereinigten Staaten von Nordamerika, und zwar über die Materialien zur Darstellung des Roheisens (Erze, Brennmaterialien, feuerfeste Massen), direkte Eisenerzeugung, Roheisendarstellung mit Holzkohlen, Anthracit und Koks, Gusswaarenerzeugung, Verarbeitung des Roheisens auf Schweiss-, Ingoteisen und Stahl; über die Zolltarife der Vereinigten Staaten. Dann folgen eisenhüttenmännische Mittheilungen über Canada, Mexiko, Brasilien, Grossbritannien, Deutschland, Oesterreich, Frankreich, Schweden, Norwegen, Russland, Belgien, Italien, Spanien. Den Schluss bilden die anderen Metalle der verschiedenen Länder, nämlich Gold, Silber, Kupfer, Quecksilber, Blei, Nickel, Zink und Zinn.

5) Die Bergwerks- und Hütteninindustrie der Vereinigten Staaten von Nordamerika von Chr. Mosler (Bergassessor und Hülfsarbeiter im k. preuss. Handelsministerium). Mit 2 Tafeln. Berlin Ernst u. Korn. 1876.

In dieser vorzüglichen Arbeit gibt der Verf. einen mit grosser Sorgfalt ausgearbeiteten Reisebericht über seine Wahrnehmungen und Beobachtungen in den Montandistrikten der Union. Er schildert die Kohlenindustrie und den Kohlenhandel, die Eisenindustrie (technisch, statistisch und finanzwirthschaftlich), die Bleiindustrie, die Kupferindustrie und die Gewinnung des Zinkes, des Quecksilbers, des Nickels, des Goldes und des Silbers.

6) Das Eisenhüttenwesen der Vereinigten Staaten von Nordamerika. Beurtheilt von P. Ritter von Tunner. Mit 3 lithogr. Tafeln und einer näheren Erläuterung derselben von Ludwig Ritter von Tunner. Wien 1877, Verlag von Faesy und Frick.

7) Ueber den Einfluss von Silicium, Schwefel, Phosphor und Mangan auf die Eigenschaften des Eisens und über die Beziehungen von Wolfram und Titan zu Eisen. Von R. Åkerman, Prof. an der Stockholmer Bergschule. Nach dem Englischen (*Iron* 1875) ins Deutsche übertragen und herausgegeben von Josef von Ehrenwerth, k. k. Adjunkten der gesammten Hütten- und Probirkunde in Leoben. Leoben 1877. L. Protz.

8) Die Bergbau- und Hüttenkunde, eine gedrängte Darstellung der geschichtlichen und kunstgemässen Entwickelung des Bergbaues und Hüttenwesens, von Dr. Adolf Gurlt, Bergingenieur in Bonn. Mit 109 in den Text eingedruckten Holzschnitten. Essen, Druck und Verlag von G. D. Bädeker. 1877.

Die vorliegende, beachtenswerthe Schrift bildet eine Abtheilung des III. Bandes des in demselben Verlage in dritter Auflage erschienenen populären und rühmlich bekannten Sammelwerkes: „Die gesammten Naturwissen-

schaften.“ — Die schwierige Aufgabe einer kurzen präcisen und allgemein verständlichen Darstellung der Bergbau- und Hüttenkunde hat der Verf. durch Neugestaltung dieser in den früheren Auflagen von dem verstorbenen Bergrath Lottner bearbeiteten Abtheilung in anerkennenswerther Weise gelöst. In Hinblick auf die Fülle des in den betreffenden Fächern zu verarbeitenden Stoffes, zu dem noch ein geschichtlicher Theil getreten, wird man einer Fassung in so engem Rahmen (176 Octavseiten) kaum seine Anerkennung versagen können, und sicher einzelnes hier und da noch Mangelnde oder Unzutreffende entschuldigen, und zwar um so mehr, da es ganz unmöglich ist, dass Belesenheit und Wissen auf so weitem Felde in allen Punkten das läuternde Feuer eigener praktischer Erfahrung passirt haben können. Der Verf. sagt in der Vorrede, dass er sein Buch für einen gebildeten Leserkreis von Laien geschrieben habe; aber nicht nur diesem Zwecke hat er entsprochen, sondern auch dem Fachmanne ein Werkchen geliefert, das von demselben als eine über sämmtliche Zweige seiner Thätigkeit sich verbreitende Uebersicht gut genutzt werden kann. Ganz vorzüglich aber lässt sich die Schrift als Leitfaden beim Unterricht in Berg- und Hüttenschulen, sowohl Lehrenden als Lernenden empfehlen, indem es für deren Zwecke, was Reichthum des Inhalts, Kürze und Art und Weise der Darstellung, Erläuterung des Textes durch zweckentsprechende Illustrationen und Höhe des Preises betrifft, wohl kaum Besseres geben möchte.

9) C. Stölzel (Prof. der chem. Technologie u. Metallurgie an der Königl. bayer. techn. Hochschule in München). Die Metallurgie. Fünfte Lieferung: Specieller Theil der Metallgewinnung: Zink, Kadmium, Zinn, Blei. Mit zahlreichen in den Text gedruckten Holzschnitten. Braunschweig 1877. Fr. Vieweg und Sohn.

Die vorliegende *fünfte* Lieferung des allgemein geschätzten Werkes (vergl. Jahresbericht 1863 p. 188; 1865 p. 217; 1868 p. 157; 1874 p. 212) umfasst den Schluss der Metallurgie des Zinkes, das Kadmium, das Zinn und den Anfang der Metallurgie des Bleies. Stölzel's Metallurgie bildet zugleich den VII. Band des Bolley-Birnbaum'schen Handbuches der chem. Technologie.

10) Das Eisen, seine Gewinnung und Verwendung. Von Dr. E. Glinzer. Hamburg, 1876. Chr. Vetter, vorm. Ludw. Hestermann.

Eine kleine für den technischen Schulunterricht bestimmte Monographie des Eisens, welche die Darstellung von Roheisen, Schmiedeeisen und Stahl, die mechanische Bearbeitung des Eisens und die Herstellung einiger wichtiger Gegenstände aus Eisen, sowie die technisch-chemische Bedeutung des Eisens in allgemein verständlicher Weise behandelt. Von den im Schriftchen besprochenen Roh- und Zwischenprodukten und Fabrikaten liefert die Verlagshandlung eine 100 Stück umfassende Sammlung zum Preise von 22 Mark 20 Pf., welche sowohl für Fortbildungsschulen wie auch für Gewerbvereine von Interesse sein dürfte.

11) Bericht über die Fortschritte der Eisenhüttentechnik im Jahre 1874. Nebst einem Anhang enthaltend die Fortschritte der anderen metallurgischen Gewerbe. Von A. Ritter von Kerpely. 11 Jahrgang. Mit 9 lithogr. Tafeln. Leipzig 1877. Arthur Felix.

12) Pearse, J. B., A concise History of the Iron Manufacture of the American Colonies up to the Revolution and of Pennsylvania until the present Time. Philadelphia 1877.

13) Ferro-Manganese: Its Uses and the Facilities for its Manufacture in the United States. By. Willard P. Ward. St. Louis. 1876.

14) E. F. Dürre, Katechismus der allgemeinen Hüttenkunde. Mit 209 Abbildungen. Leipzig 1877. J. J. Weber.

15) Eduard Suess, Die Zukunft des Goldes. Wien 1877. Wilhelm Braumüller.

16) T. Egleston, Notes on the Treatment of Mercury in North California. Philadelphia 1877. Sherman & Co.

17) Testing and Working Silver Ores. By Ch. H. Aaron. San Francisco 1877. Dewey and Comp.

18) Gee, G. E., The practical Gold Worker or the Goldsmith's and Jeweller's Instructor in the Art of Alloying, Melting, Reducing, Colouring etc. London 1877. Lockwood.

II. Gruppe.

Chemische Fabrikindustrie.

Schwefel.

Die Bestimmung des Schwefels (und Kupfers) in den Pyriten[1]), Abbränden und ausgelaugten Abbränden ist von R. Fresenius[2]) zum Gegenstande eingehender Untersuchungen gemacht worden. Das auf Grund der Resultate seiner Arbeit von ihm vorgeschlagene Verfahren ist folgendes:

α) Probenehmen. Zerstossen von einer grösseren Menge Material, Sieben durch ein Sieb mit 3 Millim. weiten Oeffnungen, Mengen des Durchgesiebten, Trocknen, Feinerstossen von $^1/_4$ des gröberen Pulvers, Sieben durch ein Sieb mit 0,6 Millim. weiten Löchern, Nehmen von 15 Grm. des Siebfeinen, Feinreiben in einer Achatschale, 4 Stunden Trocknen bei 100° ohne zu wägen, Hineinthun des warmen Pulvers in ein kleineres und grösseres zu verstopfendes Glasröhrchen mit leichtem eingeschliffenen Stöpsel, Wägen des Röhrchens mit der Substanz, Ausschütten von Substanz und Wiederwägen des Röhrchens zur Bestimmung der genommenen Menge, Benutzung des Materials in der grossen Röhre zur Kupferbestimmung, in der kleinen zur Schwefelbestimmung.

β) Bestimmung der Feuchtigkeit. Nehmen von Proben von dem angelieferten Erze, wie es ist, also ohne zu zerkleinern, und zwar von Kiesen etwa 25 Grm., von Abbränden 10 Grm., Trocknen auf Uhrgläsern von 6—7 Centim. Durchmesser während etwa 4 Stunden bei 100°.

γ) Kupferbestimmung. Erhitzen von 5 Grm. Schwefelkies mit etwa 3 Proc. Kupfergehalt in einem schief liegenden Kolben mit 6—7 Cubikcentim. Salzsäure von 1,17 specifischem Gewicht, nach und nach Zusatz von Salpetersäure (20—22 Cubikcentim.) von 1,37 specifi-

---

1) Jahresbericht 1861 p. 148; 1869 p. 168; 1870 p. 163; 1872 p. 223; 1873 p. 218; 1875 p. 292.

2) R. Fresenius, Zeitschrift für analyt. Chemie 1877 p. 335; Berg- und hüttenm. Zeit. 1877 Nr. 28 p. 240; Chem. Centralbl. 1877 p. 470.

schem Gewicht, bis keine Einwirkung mehr erfolgt, Digestion bei nicht zu hoher Temperatur während mehrerer Stunden, Eingiessen des Kolbeninhalts in eine Porzellanschale, Nachspülen mit 10 Cubikcentim., dann nochmals mit gleicher Menge Salzsäure von 1,12 specifischem Gewicht, Verdampfen im Wasserbade fast bis zur Trockne, Zusatz von 20 Cubikcentim. Salzsäure, Erwärmen, Verdünnen mit Wasser, Filtriren in eine 500 Cubikcentim. fassende Kochflasche, Nachspülen des Lösekolbens mit Wasser, Abfiltriren des etwaigen Rückstandes, Trocknen des Filters, Einäschern in einem Porzellantiegel, Behandeln des zum Theil aus schwefelsaurem Bleioxyd bestehenden Rückstandes mit 1 Cubikcentim. Königswasser (3 Theile Salzsäure von 1,17 specifischem Gewicht und 1 Theil Salpetersäure von 1,37 specifischem Gewicht), Verdampfen zur Trockne, Erwärmen des Rückstandes mit 5 Cubikcentim. Salzsäure von 1,12 specifischem Gewicht, Verdünnen, Filtriren der Lösung von Chlorblei etc., welche noch etwas Kupfer enthalten kann, zur Hauptlösung, welche nöthigenfalls noch auf etwa 400 Cubikcentim. verdünnt wird. — Bei Abbränden: Zersetzen von 3,5—4 Grm. in einer kleinen Kochflasche mit 24 Cubikcentim. Salzsäure von 1,17 specifischem Gewicht und 6 Cubikcentim. Salpetersäure von 1,37 specifischem Gewicht, Verdünnen, Filtriren, Auswaschen des schwarzen Rückstandes, Einäschern des Filters, Behandeln des Rückstandes im Tiegel mit 1 Cubikcentim. Salzsäure von 1,17 specifischem Gewicht und einigen Tropfen Salpetersäure, Verdampfen, Erwärmen mit 2 Cubikcentim. Salzsäure von 1,12 specifischem Gewicht, Verdünnen und Filtriren zur Hauptlösung, welche auf etwa 400 Cubikcentim. verdünnt wird.

δ) Zur Kupferbestimmung: Fällen bei 70° C. mit Schwefelwasserstoff, Abfiltriren des Niederschlages und Trocknen. (Derselbe besteht von Kiesen bei rothbrauner Farbe aus Schwefelkupfer, viel Schwefel, Schwefelarsen, Schwefelblei und etwas Schwefelantimon; von Abbränden bei derselben Farbe und mit denselben Bestandtheilen, ohne so viel Schwefelarsen; bei ausgelaugten Rückständen besteht der hellgraue Niederschlag meist aus Schwefel.) Ablösen des Niederschlages vom Filter, Verbrennen des letzteren in einem Porzellantiegel, Hinzuthun des Niederschlages, Erhitzen bei Luftzutritt zuletzt zum Glühen unter einem Rauchfang, Erwärmen des Rückstandes mit 5 Cubikcentim. Salpetersäure von 1,2 specifischem Gewicht, Verdünnen, Filtriren in eine Porzellanschale, Auswaschen, Einäschern des Filters, Erwärmen des Rückstandes nochmals mit 2 Cubikcentim. Salpetersäure, Verdünnen, Filtriren zur Hauptlösung, Zusatz von 12 Cubikcentim. verdünnter Schwefelsäure (1:5), Verdampfen im Wasserbade bis zur Entfernung der Salpetersäure, Abfiltriren des Bleisulfates, Auswaschen mit schwefelsäurehaltigem Wasser, Fällen des Kupfers bei 70° mit Schwefelwasserstoff, Auswaschen, Trocknen, Glühen des Schwefelkupfers sammt Filterasche mit Schwefel im Wasserstoffstrom und Wägen des Sulfürs, oder auch Fällen des Kupfers bei häufig vorkommenden Proben mittelst Thermoelektricität.

ε) Schwefelbestimmung: Bei Kiesen 0,5 Grm. im getrockneten

Zustande, Vermengen im Platintiegel mittelst abgerundeten Glasstabes innigst mit 10 Theilen einer Mischung von 2 Theilen trocknem kohlensaurem Natron und 1 Theil Salpeter, Darüberdecken einer Schicht des Gemisches, allmäliges Erhitzen über einer Weingeistlampe zum Schmelzen, Erkaltenlassen nach einiger Zeit, Erwärmen des Rückstandes mit Wasser, Einleiten von Kohlensäure in die alkalische Lösung zur Fällung eines in Lösung gegangenen Bleigehaltes, Filtriren, Kochen des Rückstandes mit einer Lösung von kohlensaurem Natron, Filtriren, Auswaschen mit siedendem Wasser, dem etwas kohlensaures Natron zugesetzt worden, bis im Waschwasser keine Schwefelsäure mehr nachzuweisen; Ansäuern von Filtrat und Waschwasser in einer Kochflasche, Erhitzen zur Austreibung von Kohlensäure, Abdampfen mit Salzsäure in einer Porzellanschale zum Austreiben der Salpetersäure, Befeuchten des Rückstandes mit 2 Cubikcentim. verdünnter Salzsäure, Hinzufügen von Wasser, Erhitzen, Filtriren, Zusatz von Chlorbarium zur heissen Lösung, Abfiltriren nach einiger Zeit, Auswaschen des schwefelsauren Baryts mit siedendem Wasser, Trocknen, Einäschern des Filters, Glühen und Wägen; Erhitzen des schwefelsauren Baryts im Platintiegel mit verdünnter Salzsäure, Verdünnen, Filtriren, Abdampfen unter Zusatz von etwas Chlorbarium im Wasserbade fast zur Trockne, Aufnehmen mit Wasser, Filtriren durch ein kleines Filter, Auswaschen, Verbrennen des Filters in einer Platinspirale über dem Platintiegel, in welchem die Hauptmenge des mittlerweile getrockneten schwefelsauren Barytes enthalten ist, Glühen und Wägen. Ein Schwefelsäuregehalt der Ingredienzien muss ermittelt und in Abzug gebracht werden. — Bei Abbränden und ausgelaugten Abbränden nimmt man 1 Grm. bei 100° getrockneter Substanz und 5 Theile eines Gemisches von 4 Theilen wasserfreiem kohlensauren Natron und 1 Theil Salpeter und verfährt wie oben.

A. Hauch[1]) bespricht die Benutzung der Kiese als Brennstoff. An Orten wo Kiese in Stücken zur Abröstung gelangen, kann man in geeigneten Vorrichtungen die durch das Verbrennen des Schwefels der Kiese entstehende Hitze zu verschiedenen metallurgischen Zwecken benutzen. Ein derartiger Apparat, in dem die Kiese als Brennstoff benutzt werden können, ist in unserer Quelle abgebildet. Es sind fünf niedere Schachtöfen (Kilns), welche mit drehbaren Rosten versehen sind. Besser als der viereckige ist ein länglich ovaler Querschnitt der Roststäbe. Werden diese Kilns mit Kohlen oder Holz in Glühhitze versetzt und mit Kiesen beschickt, so entzünden sich letztere und sind sie in volle Glut gerathen, so chargirt man durch die Oeffnungen frische Kiese nach, bis der Schacht bis zur Chargiröffnung allmälig voll wird. Liegen die Roststäbe flach, so können die am Roste liegenden Kiesstücke nicht herunterfallen; dreht man aber die Roststäbe um 180°, so entstehen zwischen den Roststäben so weite Lücken, dass die Kiese herausfallen, ja durch das Drehen der Roststäbe selbst werden diese Kiesstücke herab-

1) A. Hauch, Berg- und hüttenm. Zeit. 1877 Nr. 36 p. 308.

gezogen. Durch das Zudrehen der Roststäbe kann dann dem Herausfallen der Kiesstücke Einhalt gethan werden. Bei Verstopfungen wird mit eisernen Stangen nachgeholfen. Ist die ganze Kiesstück-Beschickung in voller Glut, so braucht man blos zeitweise, je nach Bedarf, durch das Drehen der Roststäbe eine Partie schon genügend abgerösteter Kiesstücke herauszufördern und durch die Chargiröffnung eine weitere Partie frischer Kiesstücke nachzugichten, um das Rösten, respektive Brennen der Kiese ununterbrochen fort zu erhalten. Im gegebenen Falle wird die Rösthitze, die durch das Brennen der Kiese entsteht, zur Heizung einer Muffel verwendet. Ein Theil des Bodens der Muffel wird direkt durch die Hitze gewärmt, ein anderer Theil der Hitze passirt die Oeffnungen, circulirt im Kanal und entweicht durch den Schacht mittelst des Feuerzuges in eine Esse. Entgegengesetzt den Chargiröffnungen der Kilns befinden sich die Arbeitsöffnungen der Muffel. Im gegebenen Falle kann also die Hitze der brennenden Kiese zur Muffelröstung, welche nicht hohe Hitzegrade erfordert, verwerthet werden. Statt der Muffel können Abdampfpfannen, Trockenpfannen u. s. w. geheizt werden, so dass eine mehrseitige Benutzung der Kiese als Brennstoff ermöglicht ist. Die durch das Abrösten der Stückkiese sich bildende schweflige Säure kann zur Sulfat-, Sulfit-, und Thiosulfaterzeugung, zur Fabrikation von Schwefelsäure u. s. w. benutzt werden.

Aimé Girard und H. Morin[1]) veröffentlichten die Resultate einer umfangreichen Arbeit über die Pyrite und deren Anwendung in der chemischen Industrie Frankreichs. Den Pyriten sind genaue Angaben über die Lagerungsverhältnisse und Analysen der französischen Kiese und der Pyrite Belgiens, Norwegens und Spaniens beigefügt.

Ross[2]) nahm (für Frankreich) ein Brevet auf einen Destillirapparat für Schwefel aus Pyriten.

Die von Cl. Winkler[3]) in Swoszowice bei Krakau 1873 eingerichtete Extraktion von Schwefel mittelst Schwefelkohlenstoff aus einer Einlagerung von erdigem Schwefel in Mergel gibt vortreffliche Resultate. Man gewinnt mit geringem Brennstoffaufwand allen Schwefel und der Verlust an Schwefelkohlenstoff beträgt kaum 0,5 Proc.

R. König[4]) (Professor der Metallurgie an der pennsylvanischen Universität in Philadelphia) veröffentlichte eine Abhandlung über den Schwefel und dessen Anwendung.

A. Violi[5]) stellte Versuche an über das Verhalten der Sulfate gegen schmelzenden Schwefel. Nach Untersuchungen

1) Aimé Girard und H. Morin, Annal. de chim. et de phys. (5) VII p. 229—264.

2) Ross, Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVII Nr. 5 p. 238.

3) Zeitschrift für das chem. Grossgewerbe I p. 66 (vergl. ferner Oesterreich. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen 1876 Nr. 10 p. 103; Berg- und hüttenm. Zeit. 1877 Nr. 4 p. 35).

4) R. König, Polyt. Review, Philadelphia 1877 III Nr. 26.

5) A. Violi, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 293; Chem. Centralbl. 1877 p. 273.

von Sestini[1]) zersetzt sich Gyps mit schmelzendem Schwefel nach der Gleichung $CaSO_4 + 2S = 2SO_2 + CaS$. Der Verf. hat nun nachgewiesen, dass diese Reaktion als eine ganz allgemeine Reaktion der Sulfate anzusehen ist. Die Sulfate der Erdalkalien, sowie diejenigen von Aluminium, Chrom, Zink, Mangan, Eisen, Cadmium, Blei, Wismuth, Kupfer, Antimon und Quecksilber zeigen sämmtlich dieselbe Art der Umsetzung beim Zusammenschmelzen mit Schwefel nach der Formel $RSO_4 + S_2 = RS + 2SO_2$. Der Verf. empfiehlt diese Reaktion einerseits zur Darstellung von Sulfüren, andererseits zu derjenigen von schwefliger Säure[2]).

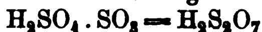
Schwefelsäure.

Eine Untersuchung der Schwefelsäure durch R. Weber[3]) (in Berlin) hat dargethan, dass die bis jetzt für Schwefelsäureanhydrid gehaltenen weissen, asbestartigen Krystalle kein reines, sondern ein noch mit Hydrat verunreinigtes Anhydrid sind. Durch oft wiederholte Destillation bei mässiger Temperatur, Fraktionirung und schliessliche Umkrystallisation, betreffs deren Einzelheiten wir auf die Originalabhandlung verweisen müssen, gelingt es, aus der rauchenden Schwefelsäure das *reine* Anhydrid darzustellen. Dieses ist bei gewöhnlicher Temperatur eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit, die beim Erkalten zu langen, durchsichtigen, dem Salpeter ähnlichen Krystallen erstarrt, welche von den weissen, undurchsichtigen, asbestartigen Nadeln der bis jetzt für das Anhydrid gehaltenen Verbindung völlig verschieden sind. Die Krystalle schmelzen bei 14,8° und sieden bei 46,2°. Ihr Volumen-Gewicht beträgt bei 16° 1,940. Die geringste Menge von Feuchtigkeit veranlasst die Bildung der bekannten asbestartigen Nadeln, welche hiernach als mit Hydrat vermischtes Anhydrid aufzufassen sind. Zwei Hydrate sind isolirt worden, eines von der Zusammensetzung



$$H_2SO_4 . 3SO_3 = H_2S_4O_3$$

und ein solches von der Zusammensetzung



$$H_2SO_4 . SO_3 = H_2S_2O_7$$

welches letztere demnach die eigentliche Pyroschwefelsäure[4]) darstellt.

R. Weber[5]) wies ferner nach, dass der blaue Körper, den schon 1804 Bucholz *sen.* (in Erfurt) beim Erhitzen von Schwefel mit rauchen-

---

1) Vergl. Jahresbericht 1874 p. 219; 1876 p. 294.

2) Vergl. F. Stolba's Methode der Darstellung von schwefliger Säure durch Erhitzen gewisser Sulfate wie Eisenvitriol, Kupfervitriol, Bleivitriol mit Schwefel, Jahresbericht 1867 p. 166; 1868 p. 169.

3) R. Weber, Poggend. Annal. 1876 CLIX p. 313.

4) Jahresbericht 1875 p. 306.

5) R. Weber, Poggend. Annal. CLVI p. 531; Archiv d. Pharm. (3) VII Nr. 3 p. 249.

der Schwefelsäure erhielt und nach F. C. Vogel (1812) durch Vereinigen von Schwefel und Schwefeltrioxyd entstehen soll, eine neue Oxydationsstufe des Schwefels, das Schwefelsesquioxyd S_2O_3 sei. Man stellt ihn dar, indem man trockne Schwefelblumen in flüssiges frisch dargestelltes Schwefeltrioxyd bringt. Der Schwefel zerfliesst zu blauen Tröpfchen, welche untersinken und bald erstarren. Hat sich eine genügende Menge davon gebildet, so giesst man das flüssige Schwefeltrioxyd ab und entfernt den Rest, indem man den Rückstand gelinde erwärmt. Er bildet zerreibliche, malachitähnliche, krystallinische Krusten und zerfällt langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen in Schwefeldioxyd und Schwefel ($2S_2O_3 = 3SO_2 + S$). In rauchender Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit blauer Farbe. Wasser zersetzt es unter Abscheidung von Schwefel, Bildung von Schwefelsäure, schwefliger Säure und Thioschwefelsäure [1]).

Cl. Winkler [2]) hat vor zwei Jahren [3]) mit anerkennenswerther und seltener Uneigennützigkeit sein (bereits in die Praxis übergegangenes) Verfahren der Fabrikation rauchender Schwefelsäure [4]) beschrieben. Bekanntlich hat jede Entdeckung, jede neue Wahrheit in der Wissenschaft wie im Leben zwei Phasen durchzumachen. In der ersten Phase ihres Daseins wird behauptet, dass sie nichts tauge; hat sie dieses Stadium hinter sich, so wird bewiesen, dass sie nichts Neues sei. Erst dann, wenn sie diese Proben bestanden, trägt sie ihre Früchte und ihr Werth wird, wenn auch widerwillig, anerkannt. Winkler's Arbeit, deutscher Tüchtigkeit zur hohen Ehre gereichend, befindet sich im ersten Stadium. H. Debray [5]) wirft ihr vor, dass das neue Verfahren zur Darstellung von rauchender Schwefelsäure ungeeignet sei. Derselbe sagt, dass der Urheber sich keine Rechenschaft von den Schwierigkeiten gegeben habe, welche sich an die Herstellung von Sauerstoff durch Zerlegung der Schwefelsäure in hoher Temperatur knüpften, und deren erste in der geringen Haltbarkeit der Zersetzungsgefässe bestehe. Weder metallene noch irdene Gefässe vermöchten der Einwirkung der Schwefelsäuredämpfe zu widerstehen, und das haltbarste Material sei noch das Platin, welches indessen auch, abgesehen von seinem hohen Preise, mancherlei Mängel zeige. Denn einmal seien Platingefässe in der Hitze durchlässig für Ofengase, so dass man sich gezwungen sähe, dieselben durch eine muffelartige Umhüllung vor der direkten Einwirkung der Flamme zu schützen, welche Erhitzungsweise einen beträchtlichen Wärmeverlust bedinge; anderseits habe die Beschaffenheit der zu zerlegenden

---

1) Vergl. ferner: Ausführliches Lehrbuch der Chemie von Roscoe und Schorlemmer, Braunschweig 1877 Bd. I p. 265.

2) Cl. Winkler, Dingl. Journ. CCXXIII p. 400.

3) Jahresbericht 1875 p. 296.

4) Squire liess sich Winkler's Verfahren in England patentiren! Vergl. Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 726; Dingl. Journ. CCXXIV p. 658.

5) H. Debray, Les Mondes (2) 1876 Tome XLI Nr. 8.

Schwefelsäure selbst grossen Einfluss, denn sobald letztere Bleisulfat und Arsen enthalte, würde das Platin rasch angegriffen, und die Gefässe bedürften oftmaliger und kostspieliger Reparaturen. H. Debray gedenkt hierbei der Versuche über die Zersetzung der Schwefelsäure, die im Laboratorium des *Ecole normale* in grösserm Maassstabe durchgeführt worden sind, und bei welchen ein Platinrohr von 120 Centim. Länge und 25 Centim. Durchmesser als Zerlegungsgefäss diente. Mit Hilfe dieses Rohres vermochte man nicht mehr als 2 Kilo Schwefelsäure in der Stunde zu zersetzen; „welche Dimensionen", sagt Debray, „müsste man den Gefässen geben, wenn man mit ihnen eine Grossfabrikation des Schwefelsäureanhydrids einrichten wollte!" H. Debray spricht sich endlich dahin aus, dass die Darstellung von Sauerstoffgas durch Zersetzung der Schwefelsäure in der Glühhitze ganz geeignet sei für den Laboratoriumsgebrauch, dass sie besonders anwendbar gewesen wäre in Paris, wo man die schweflige Säure zu sehr lohnenden Preisen hätte absetzen können und man den Sauerstoff genügend hoch bezahle; aber keinesfalls könne man daran denken, diese Methode in einer Fabrik anzuwenden, wo man auf eine billige Beschaffung von schwefliger Säure und Sauerstoff bedacht sein müsse, um ein Handelsprodukt von möglichst niedrigem Preise liefern zu können. Gegen diese Einwände von Seiten Debray's spricht sich nun Cl. Winkler wie folgt aus. Wie aus der am Eingange citirten Abhandlung ersichtlich ist, begann er seine Versuche damit, dass er die Einwirkung des platinirten Asbestes auf verschiedene Gemenge von schwefliger Säure und Sauerstoff oder Luft studirte. Dabei stellte sich heraus, dass eine besonders weit gehende Vereinigung zu Schwefelsäureanhydrid eintrat, sobald man mit reinem Sauerstoff arbeitete und diesen in richtigem stöchiometrischem Verhältniss mit schwefliger Säure zusammen und dann beide gemeinsam über erhitzten planirten Asbest hinweg führte. Der Weg zur bequemen Erlangung eines derartigen geeigneten Gasgemenges war bereits vorgezeichnet, denn die Eigenschaft der Schwefelsäure, in der Glühhitze in schweflige Säure, Sauerstoff und Wasser zu zerfallen, ist seit langem bekannt, und somit musste sich aus der zweckmässigen Combination dieses Zersetzungsprocesses mit dem ebenfalls bekannten Contact-Vereinigungsverfahren die von ihm in Vorschlag gebrachte Methode der Anhydriddarstellung ganz von selbst ergeben. Der Erfolg, welcher bei der praktischen Prüfung dieser Methode im Laboratorium erzielt wurde, war gleich beim ersten Versuche ein so ausgezeichneter, dass ein Zweifel an der Durchführbarkeit im Grossen ganz unmöglich erschien. Obwohl nur sehr einfache Hilfsmittel zu Gebote standen, obwohl als Zersetzungsgefäss nur ein Stück schmiedeisernes Gasleitungsrohr verwendet wurde und alle übrigen Theile des Apparates aus Glas bestanden, entwickelte sich doch sogleich eine Miniaturfabrikation, die viele Tage lang fortgesetzt wurde, ohne dass eine wesentliche Schädigung des Apparates, insbesondere des eisernen Zersetzungsrohres, wahrnehmbar geworden wäre. Dasselbe Rohr hat inzwischen oft für die gleiche Operation gedient und

sei bis heute völlig brauchbar geblieben. Wenn man nun auch bei Uebertragung eines Processes in die Technik mit ganz andern Verhältnissen rechnen muss und das Gelingen eines Laboratoriumversuches durchaus noch keine volle Sicherheit für das gleiche Gelingen im Grossen darbietet, wenn fernerhin nicht geleugnet werden kann, dass von allen Schwierigkeiten, welche es bei Einführung des neuen Verfahrens zu überwinden gilt, die Beschaffung dauerhafter, feuerbeständiger und dichter Zersetzungsgefässe für die Schwefelsäure vielleicht die grösste sein wird, so hat die Technik doch noch ganz andere Hindernisse zu beseitigen gewusst, und gerade hier sind selbst grössere Vorversuche viel zu günstig ausgefallen, als dass man Veranlassung hätte, mit H. Debray den Stab über ein Verfahren zu brechen, welches, einmal zur Lebensfähigkeit entwickelt, von höchster industrieller Bedeutung sein würde. Im richtigen Erkennen dieser Bedeutung hat eine Anzahl deutscher und ausländischer Fabrikanten dem Processe der Anhydriddarstellung seine Aufmerksamkeit zugewendet und, obwohl von mehreren Seiten über geringe Haltbarkeit der Zersetzungsgefässe und etwas schwierige Condensation der wasserfreien Säure geklagt worden ist, so bleibt es doch zweifellos, dass man sich auf dem besten Wege befindet, ungeachtet dieser Hemmnisse zum Ziel zu gelangen. Dem Vernehmen nach fabricirt die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen am Rhein (und die chem. Fabrik von G. C. Zimmer in Mannheim) bereits regelmässig wasserfreie Schwefelsäure nach des Verf.'s Verfahren; Majert und Comp. in Schlebusch sollen im Besitze einer Anlage für den Grossbetrieb sein, ausreichend um den Bedarf von Westdeutschland, Frankreich und England zu decken, auch W. Squire und R. Messel[1]) (in London) scheinen die ersten, nie ausbleibenden Fabrikationsschwierigkeiten überwunden zu haben.

Die Ausmittlung eines widerstandsfähigen Materials für die Herstellung der Zersetzungsgefässe dürfte somit bereits erfolgt sein, und zwar weiss Verf. von zweien der genannten Fabriken mit Bestimmtheit, dass sie sich nicht des kostspieligen Platins bedienen. Sobald man übrigens Bedacht darauf nimmt, die Schwefelsäure nicht ohne weiteres in die glühende Zersetzungsretorte einfliessen zu lassen, wodurch deren Wandung ein zu plötzliches Abschrecken erfahren würde, sondern an der Einführungsstelle eine dicke poröse Unterlage, z. B. ein Bett von Thonerde oder Eisenoxyd, gibt, in welchem sich die Säure versickert, um gleich darauf zur Verdampfung zu gelangen, kann man selbst irdene Gefässe vor dem Springen bewahren, und man wird mit solchen weit mehr erreichen, als durch Anwendung theurer, durchlässiger und leicht zerstörbarer Platinrohre. Was die Leistungsfähigkeit der Zersetzungsgefässe anlangt, so gilt es, über diese noch Erfahrungen zu sammeln. H. Debray gibt das Schwefelsäurequantum, welches er in einem Platinrohre von 120 Centim. Länge und 25 Centim. Durchmesser zu zerlegen vermochte,

1) Jahresbericht 1876 p. 327.

auf 3 Kilo pro Stunde an, wobei nicht gesagt ist, ob das Rohr mit einer Füllung von Porzellan- oder Ziegelstücken versehen war, welche ausserordentlich zersetzungsfördernd wirkt. In einem Zersetzungsgefässe von der Grösse einer Retorte, wie die Leuchtgasfabriken sie verwenden, würde man mindestens das fünffache Säurequantum, also 15 Kilo in der Stunde, zu zersetzen im Stande sein, in einem Ofen mit 5 Retorten demnach stündlich 75 Kilo, oder täglich 1800 Kilo. Nimmt man nun das Ausbringen zu 75 Proc. vom Anhydridgehalte der Schwefelsäure an, so vermöchte ein solcher Ofen täglich etwa 1000 Kilo wasserfreie Schwefelsäure zu liefern, die beim Auflösen in 1500 Kilo 66grädiger Schwefelsäure 2500 Kilo Oleum von 85 Proc. SO_3 geben; somit würden vier Oefen ausreichen, um die ganze derzeitige Produktion von 3000 Tonnen Vitriolöl jährlich zu beschaffen. Aus dieser Schätzung, die absichtlich eher ungünstig als günstig gehalten ist, geht deutlich hervor, dass die von H. Debray selbst festgestellte Leistungsfähigkeit der Zersetzungsapparate eine befriedigende und ungleich grössere ist als diejenige der jetzigen Oleumöfen, welche letztere ausserdem keinen continuirlichen Betrieb zulassen, ein starkes, ganz besonders eingeübtes Arbeiterpersonal erfordern und jährlich gegen eine Million Kolben und Vorlagen verbrauchen, deren Beschaffung allein eine Verausgabung von über 30,000 fl. ö. W. mit sich bringt [1]).

Diese Thatsachen sprechen zu deutlich, als dass es noch weiter nöthig wäre, die Debray'schen Einwürfe zu widerlegen. Räthselhaft bleibt es aber immerhin dem Verf., wie grade Debray sich veranlasst fühlen konnte, in so absprechender Weise zu urtheilen, da er selbst es ja gewesen ist, welcher dereinst die Zersetzungsfähigkeit der Schwefelsäure als Grundlage für ein Verfahren der Sauerstoffdarstellung im Grossen benutzt und empfohlen hat. Als H. Deville und H. Debray in den Jahren 1857 bis 1859 ihre Arbeiten über das Schmelzen des Platins durchführten, sahen sie sich vor Allem genöthigt, eine billige Sauerstoffquelle zu beschaffen. Sie schlugen zuerst die Zersetzbarkeit der Schwefelsäure, sowie diejenige gewisser Sulfate, insbesondere des Zinksulfats, in höherer Temperatur zur technischen Gewinnung des Sauerstoffes vor [2]). Anfänglich verwendeten sie Retorten aus schwerschmelzbarem Glase, die mit Platinblech oder auch mit Ziegelstücken gefüllt und dann zum Rothglühen erhitzt wurden, während Schwefelsäure in dünnem Strahle einfloss. Die entweichenden Gase wurden durch Kühlvorrichtungen geführt, um die mitgerissene Schwefelsäure zu condensiren, und dann in Wasser geleitet, welches die schweflige Säure absorbiren sollte. So wurden aus 2,436 Kilo Schwefelsäure von 1,827

1) Auf den v. Starck'schen Werken in Böhmen befanden sich im Jahre 1873 8 Oleumhütten mit 120 Oefen im Gange. Die Zahl derselben dürfte sich, der gesteigerten Produktion entsprechend, inzwischen eher vermehrt als vermindert haben. Vergl. Jahresbericht 1873 p. 226.

2) Jahresbericht 1861 p. 191. (Auch von de Luca wird obiges Verfahren warm empfohlen.)

specifischem Gewicht 240 Liter Sauerstoff erhalten. Nach Moigno[1]) stellte die Firma José de Susini und Comp. im Jahre 1867 zu Paris auf gleiche Weise aus 60grädiger Schwefelsäure Sauerstoff dar, mit der Abänderung, dass sie die entstehende schweflige Säure unter einem Druck von 3 Atmosphären verflüssigte und sodann, neben gleichzeitiger Ausnutzung bei der Eisbereitung, in Schwefelsäure zurückverwandelte. Das erhaltene Sauerstoffgas wurde schliesslich durch Waschen mit Kalkmilch vom letzten Rest anhaftender schwefliger Säure befreit. Auch durch Clomadene und Moret[2]) ist die fabrikmässige Darstellung von Sauerstoffgas durch Zersetzung von Schwefelsäuredämpfen empfohlen worden. Durch Tessié du Motey[3]) wurde das Deville-Debray'sche Verfahren der Sauerstoffdarstellung aus Schwefelsäure dahin abgeändert, dass man metallene Zersetzungsgefässe anwendete und die Schwefelsäure auf eine dicke Lage von schwefelsaurer Thonerde tropfen liess, welche sich in Glut befand. Durch diese Einrichtung wurde eine Schonung der Metallgefässe erreicht. Das erhaltene Gemenge von schwefliger Säure und Sauerstoff leitete man über Magnesia oder Natron, wodurch die schweflige Säure zur Absorption gelangte und ein Sulfit erhalten wurde, welches bei der Schwefelsäurefabrikation an Stelle der Pyrite zur Erzeugung von schwefliger Säure benutzt werden sollte. (?)

Zur Zeit der Pariser Weltausstellung 1867 wurde die Methode der Darstellung von Sauerstoff durch Zerlegung der Schwefelsäure in hoher Temperatur als vollkommen ausgebildet und lebensfähig, ja als besonders rentabel bezeichnet und figurirte als besonderes Ausstellungsobjekt unter Nr. 105 der Klasse 51 der französischen Abtheilung. Den Mittheilungen R. v. Wagner's zufolge diente dieselbe zur Beschaffung des Sauerstoffgases, welches für die Speisung der Gebläse zur Erzeugung hoher Temperaturen in den Schmelzöfen erforderlich war, die sich in einem besondern, unter L. Grandeau's Leitung stehenden Laboratorium am Seineufer (à la Berge) aufgestellt fanden. Allerdings sagt R. v. Wagner in einer späteren Notiz[4]), dass die Ergebnisse der Sauerstoffdarstellung zu technischen Zwecken im Labaratorium à la Berge keineswegs befriedigend ausgefallen seien, dass vielmehr, den Aeusserungen des Surveillant des Laboratoriums Dumontel zufolge, die Urheber der neuen Methode der Sauerstoffgewinnung ihre Versuche plötzlich abgebrochen hätten. Es scheine somit, als habe das Laboratorium der Ausstellung eigentlich nur zu decorativen Zwecken gedient. Ferner war es R. v. Wagner auffallend, dass im Laboratorium der École normale wo ganz erstaunliche Mengen Sauerstoff consumirt wurden, das Sauerstoffgas nicht nach dem von den Leitern des Laboratoriums, Deville

1) Vergl. A. Oppenheim's Referat über den Sauerstoff im A. W. Hofmann'schen Ausstellungsberichte 1875 Bd. I p. 5 und R. Wagner, Technolog. Studien in Paris 1868 p. 76.
2) Jahresbericht 1868 p. 257.
3) Jahresbericht 1867 p. 214.
4) Jahresbericht 1867 p. 215.

und Debray, herrührenden Verfahren der Zersetzung von Schwefelsäure oder Zinkvitriol, sondern nach althergebrachter Weise aus einem Gemisch von Kaliumchlorat und geglühtem Braunstein bereitet wurde.

Mag der Grund hiervon gewesen sein, welcher er wolle, mag die Zersetzung der Schwefelsäure wirklich Schwierigkeiten oder Umständlichkeiten mit sich gebracht haben, die sich unter entsprechendem Kostenaufwand bequemer durch die Anwendung des zwar theuern, aber erprobten Kaliumchlorats umgehen liessen, oder mag, als mit Schluss der Ausstellung die Dekoration überflüssig wurde, der Eifer, das neue Verfahren weiter auszubilden, wieder erloschen sein: Thatsache bleibt es, dass H. Debray der Miturheber und Verfechter einer Methode gewesen ist, die vor 10 Jahren mit grossem Geräusch die industrielle Arena betrat. Wenn Debray seine Angaben, obwohl sie von verschiedenen Seiten Bestätigung gefunden haben, hinterher als irrthümlich erkannte, so wäre es doch nach dem Ermessen des Verf.'s richtiger gewesen zu jener Zeit corrigirend einzutreten, wo ihr Werth am höchsten geschätzt wurde, wo die Frage der fabrikmässigen Sauerstoffgewinnung die ganze technische Welt beschäftigte. Aber jetzt, wo der Verf., die Zersetzbarkeit der Schwefelsäure in der Hitze zu ganz anderem Zwecke vorgeschlagen, wo er nachgewiesen hat, dass man mit ihrer Hilfe im Stande ist, einen chemischen Artikel darzustellen, welcher dereinst vielleicht berufen ist, eine ebenso wichtige Rolle zu spielen, wie heute etwa die kaustische Soda, jetzt scheint es auffallend, wenn H. Debray aus unbegreiflichen Gründen das Gewicht seiner Stimme in die Wagschale wirft zu Ungunsten eines jungen, aber sicherlich lebensfähigen Processes, zu dessen Ausarbeitung theilweise seine eignen Arbeiten den Anstoss gegeben haben. —

Nach Mittheilungen der „Deutschen Industriezeitung"[1]) haben die in grösserm Maasstab auf den k. Muldenhütten bei Freiberg angestellten Versuche zur Herstellung der Nordhäuser Schwefelsäure nach dem Verfahren Cl. Winkler's bisher befriedigende Resultate nicht ergeben. Der Hauptgrund des Misserfolges scheint der zu sein, dass die Platinröhren, in denen der Asbest zum Glühen erhitzt wird und worüber man einen Strom schwefliger Säure leitet, behufs deren Regenerirung zu Schwefelsäureanhydrid, sehr bald angegriffen und zerstört werden. Der Grund dieses Uebelstandes dürfte lediglich auf den Gehalt an Arsen der zu dieser Fabrikation verwendeten Schwefelsäure zurückzuführen sein; denn obgleich man auf den dortigen Hütten durch Einleiten von überschüssigem Schwefelwasserstoffgas die Arsenverbindungen aus der Schwefelsäure ausfällt, so ist es bisher noch nicht gelungen, auf diese Weise die Schwefelsäure absolut arsenfrei zu erzielen; es greifen aber bekanntlich Arsenverbindungen Platin bei hoher Temperatur merklich an. Die Versuche werden nun dahin geführt, eine möglichst arsenfreie Schwefelsäure herzustellen, und hofft

1) Deutsche Industriezeit. 1877 p. 405.

man damit günstige Erfolge zu erreichen und das geniale Winkler'sche Verfahren dann im Grossen mit Vortheil auszubeuten.

Die Starck'schen Werke in Böhmen, welche bekanntlich die Nordhäuser Schwefelsäure in grossartigem Maasstabe aus Alaunschiefer (vergl. die Beschreibung von Egid V. Jahn)[1]) herstellen und damit diesen Artikel seit langer Zeit monopolisiren, bringen übrigens neuerdings das Anhydrid der Schwefelsäure oder Schwefeltrioxyd[2]) in den Handel und zwar in fester Form[3]). Sie liefern dieselbe in zugelötheten Weissblechbüchsen (bekanntlich greift wasserfreie Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur und bei Feuchtigkeitsabschluss Metalle und speciell Zinn nicht an) und ist diese Verpackungsmethode jedenfalls höchst praktisch und der bisher üblichen, den bekannten Kisten mit Oleumflaschen, namentlich bei weitem Transport entschieden vorzuziehen. Durch die stetig fortschreitende Entwickelung der Alizarinindustrie ist das Bedürfniss nach wasserfreier Schwefelsäure ein wachsendes geworden und bietet namentlich der Umstand, dass bei genannter Industrie die Ausbeute an Alizarin eine um so grössere ist, je concentrirter die hierbei verwendeten Oxydationsmittel sind, eine nicht unwesentliche Vervollkommung dieses neuen Industriezweiges.

Eine Beschreibung von R. Hasenclever's und Helbig's modificirtem Röstofen[4]) begleitet Fr. Bode[5]) mit folgenden Bemerkungen. Was die Vorwärmung betrifft, so scheine das umgekehrte Verfahren, wenn überhaupt eine Vorwärmung stattfinden soll, das mehr zu empfehlende, d. h. es möchte vorzuziehen sein, nicht die Röstgase, sondern die Luft durch die Röhren gehen und dieselben von den heissen Gasen umspülen zu lassen. Die Röhren, wenn die Röstgase hindurchgehen, verlegen sich mit Staub, was beim Durchgange der Luft nicht möglich ist. Zwar sind Raumlöcher für diesen Fall vorgesehen, aber grade diejenigen Rohre, welche am höchsten liegen, also für den Durchgang der heissen Röstgase am meisten in Betracht kommen, daher auch am schnellsten und am meisten Staub aufnehmen, sind zum Theil nicht oder schwer zugänglich. Lässt man anderseits die Luft durch die Röhren circuliren (welche dann freilich grade um 90° verrückt angeordnet sein müssten), so kann sich zwar auf den Röhren auch Staub absetzen, aber ihre untere Hälfte bleibt frei und die Ablagerung auf der obern Hälfte ist beschränkt, weil Anhäufungen von einer gewissen Grösse schliesslich von selbst herabfallen. Nebenbei würde durch eine derartige Anord-

1) Vergl. Jahresbericht 1873 p. 220. (Siehe ferner K. List, Chem.-technol. Studien auf der Wiener Weltausstellung, Berlin 1876 p. 7 und F. Beilstein, Die chem. Grossindustrie auf der Weltausstellung zu Wien, Leipzig 1873 p. 28.)

2) Auch durch Glühen von trockenem Antimonsulfat kann Schwefeltrioxyd dargestellt werden. D. Redakt.

3) Vergl. R. Weber (p. 232), welcher gezeigt hat, dass das sogenannte Anhydrid meist ein Gemenge von wirklichem Anhydrid mit Hydrat ist.

4) Jahresbericht 1876 p. 297.

5) Fr. Bode, Dingl. Journ. CCXXII p. 251.

nung auch noch eine kleine Raumersparniss erzielt, oder man würde, falls man dieselbe nicht wünscht, schon einen grössern Staubsack direkt hinter dem Ofen erhalten und einen etwas bessern Absatz des Staubes schon vor dem Eintritte der Gase in den Kanal erzielen. Man darf überhaupt gespannt sein, von welchem Einflusse sich die Lufterwärmung auf den Gang des Ofens zeigen wird. Bei dem Schüttofen von Gerstenhöfer, der anfänglich in ähnlicher Weise mit erwärmter Luft arbeitete, hat sich die Vorwärmung als sehr lästig erwiesen. Noch erwähnt der Verf. schliesslich, dass neben der beschriebenen Modifikation, welche die Erfinder zur selbstständigen Abröstung von Feinkies und kleinen Graupen anzuwenden beabsichtigen, auch bereits seit einiger Zeit Etagenöfen angewendet werden, welche sehr befriedigende Resultate liefern. Eine Anordnung derselben für Ringbetrieb im Sinne der Ziegelringöfen ist dem Verf. patentirt worden und behält sich derselbe vor, später darüber zu berichten. —

Die von der chemischen Abtheilung des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen pro 1874 gestellte Preisfrage über den Gloverthurm[1]) ist, wie bereits im letzten Jahresbericht[2]) gesagt wurde, von dem Civilingenieur Fr. Bode[3]) in vortrefflicher Weise beantwortet und seine Arbeit preisgekrönt worden. Wir geben aus der (der Redaktion von dem Verf. übersandten) Abhandlung folgenden Auszug. Die Arbeit zerfällt in vier Haupttheile, nämlich:

A) Beschreibung und Vergleichung der Methoden zur Concentration der Kammersäure.

1) Concentration in Bleipfannen, mit Brennmaterial: a) mit Unterfeuer, b) mit Oberfeuer.
2) Concentration in Bleipfannen, mit der abgehenden Wärme von Röstofen oder Schwefelbrennern.
3) Concentration in bleiernen Kästen mittelst Wasserdampf in Bleirohrschlangen.
4) Concentration in Schalen von Platin, nach Faure und Kessler.
5) Concentration nach andern Methoden.

B) Beschreibung und Vergleichung der Methoden zum Denitriren der nitrosen (Thurm-) Schwefelsäure.

1) In Kochtrommeln.
2) Auf Cascaden.

C) Der Gloverthurm.

1) Untersuchung mit Röstgasen von geringer Temperatur.
2) Untersuchung mit Röstgasen von geringer Concentration an schwefliger Säure.
3) Untersuchung mit Röstgasen von geringer Temperatur und Concentration zugleich.

D) Resumé über die erzielten Resultate mit Berücksichtigung der Erfahrungen, welche in Rücksicht auf Temperatur und Concentration der Röstgase

---

1) Jahresbericht 1874 p. 279.
2) Jahresbericht 1876 p. 313.
3) Fr. Bode', Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen 1876 p. 18 (daraus in Dingl. Journ. CCXXIII p. 90, 185, 291, 393, 504, 621; CCXXV p. 278, 376, 491).

an schwefliger Säure bei Benutzung von schwefelarmen Erzen, Blei- und Kupferstein zur Schwefelsäurefabrikation vorliegen (in letzterer Hinsicht sei auf die Originalarbeit verwiesen. D. Redakt.).

A) *Concentration der Kammersäure* in Bleipfannen mit Brennmaterial. Bei Verstärkung der Kammersäure in Bleipfannen unter Anwendung von besonderm Brennmaterial lässt man die aus letzterm resultirenden Verbrennungsgase ebensowohl über, als unter den Pfannen hinweggehen. Wie bei den meisten Eindampfungen, für welche man bald übergehendes, bald untergehendes Feuer anwendet, die Wahl in der Führung der Verbrennungsgase davon abhängt, ob man auf grössere oder geringere Reinheit der abgedunsteten Flüssigkeit oder des daraus erhaltenen Produktes zu sehen hat, so wird auch beim Eindampfen der Schwefelsäure Oberfeuer nur angewendet, wenn es bei der erhaltenen verstärkten Schwefelsäure auf mindere Reinheit und weniger günstiges äusseres Ansehen ankommt.

a) Pfannen mit Unterfeuer. Die Grösse der Pfannen ist hierbei ausserordentlich verschieden. Die Leistung an verstärkter Säure ist fast allein von der vom Feuer berührten Fläche abhängig, und nur in geringerm Grade kommt, wie wenigstens für die Wasserverdunstung nachgewiesen ist, der Umstand für vermehrte oder verminderte Verdampfung mit in Betracht, ob das Verhältniss von der Grösse des Flüssigkeitsspiegels zur Grösse des Umfanges der Gefässwandungen reichlich oder minder reichlich ist. Wenn man somit dem letztern Umstande Rechnung tragen wollte, so wären für eine gewisse Leistung an verstärkter Säure möglichst viele und also kleine Pfannen zu verwenden. Gegen kleine Pfannen sprechen aber verschiedene Gründe. Zunächst wächst mit der Anzahl der Pfannen die Reparaturbedürftigkeit des Pfannensystemes. Sodann steigt mit der Anzahl der Pfannen für eine gegebene Leistung an verstärkter Säure der Aufwand an Pfannenblei. Dieser vermehrte Aufwand würde an sich nicht viel zu bedeuten haben, wenn es sich um eine einmalige Anschaffung handelte. Da man aber die Pfannen öfter erneuern muss, so wiederholt sich die Mehrausgabe. Wenn man sonach von kleinen Pfannen möglichst abzusehen hat, so ist doch von zu grossen, insbesondere langen Pfannen ebenfalls abzurathen. Der Natur der Sache nach leiden diejenigen Pfannen am meisten und sind am öftesten auszuwechseln, welche, der Wirkung des Feuers am meisten ausgesetzt, die stärkste Säure enthalten. Würde man nun eine sehr lange Pfanne anwenden, um damit zwei oder drei minder lange zu ersetzen und so nach Maassgabe der obigen Rechnung Blei zu ersparen, so könnte der Erfolg gleichwohl ein negativer sein. Diese lange Pfanne müsste nämlich beseitigt werden, sobald an der heissesten Stelle, wo auch die verstärkte Säure abgezogen wird, die Abnutzung des Bleibleches die weitere Anwendung verbietet. Gleichzeitig würde aber am andern Ende der Pfanne, wo das Feuer weniger intensiv wirkte, und wo auch die kalte Säure zutrat, das Bleiblech noch in brauchbarem Zustande sein, müsste aber dennoch schon mit zum Einschmelzen abge-

geben werden. Bestrebt, in diesen Beziehungen den rechten Mittelweg einzuhalten, hat Bode bei seinen Anlagen die Pfannen nicht über 3,0 und nicht unter 2,5 Quadratm. im Grundriss genommen; B. hat sich mit einer der beiden Pfannendimensionen nach der Breite gerichtet, in welcher man das Walzblei gerade beschnitten einkaufen kann. Die Tiefe der Pfannen sollte man nicht zu gering nehmen. Fast immer wird bei der Verstärkung der Säure die Anforderung gestellt, dass das verstärkte Produkt constant von demselben specifischen Gewicht abgewogen wird. Nun erfolgt aber die Bewartung der Feuerung und das Aufgeben frischen Brennmaterials absatzweise — ein Umstand, welcher die Befriedigung jener Anforderungen erschwert. Hat man hohe Pfannen, mithin ein relativ grosses Quantum Säure in denselben, so bildet der Säureinhalt ein Wärmereservoir, welches die Ungleichheiten ausgleicht, die sich sonst am Produkt einstellen können. B. geht mit der Höhe der Pfannen bis zu 40 und nicht gern unter 30 Centim, obwol sich Verf. inzwischen überzeugt hat, dass man auch mit nur 15—20 Centim. tiefen Pfannen gleichmässig Säure von 60° B. enthalten kann.

Beim Concentriren in Pfannen mit Unterfeuer findet ein Verlust an Säure durch Verdunstung statt. Ueber die Höhe dieses Verlustes waren bisher die Meinungen sehr getheilt. Walter in Ruysbroeck theilt dem Verfasser mit, dass dieser Verlust nach speciell deshalb angestellten Versuchen 0,01 Proc. beträgt.

b) Pfannen mit Oberfeuer. Genaue Zeichnung einer Oberfeuerpfanne nebst Beschreibung ist von G. Lunge[1]) gegeben. Nähere Angaben über einen Pfannenofen mit übergehendem Feuer nach Godin findet man auch im Jahresbericht[2]). Der von Lunge beschriebene Apparat, dessen Leistung sich auf 200 Ctr. 60°-Schwefelsäure und mehr in 24 Stunden abschätzen lässt (in der Beschreibung fehlt eine diesbezügliche Angabe) dürfte als ein grosses Exemplar anzusehen sein; die Godin'sche Pfanne erscheint dem Verf. aber zu klein und möchte er bei einer derartigen Anlage mit der Grösse der Pfannen nicht unter 3 bis 4 Meter Länge und 0,90 Meter Breite herabgehen, wenn man das Feuer gut ausnutzen will. Der Aufwand an mittelguter Steinkohle beim Concentriren mit Oberfeuer ist mit durchschnittlich 5 bis 6 Kilo pro Ctr. 60°-Säure angegeben worden. Der Lohnaufwand ist bei der grössern Leistung dieser Apparate, gegenüber den Pfannen mit Unterfeuer, ebenfalls etwas niedriger. Die Anschaffungskosten des Apparates kann B. nicht wesentlich höher schätzen als bei Pfannen mit Unterfeuer (gleiche tägliche Leistungen natürlich vorausgesetzt); Kosten für Reparatur und Abnutzung dürften ebenso hoch oder etwas höher sein als bei den Unterfeuerpfannen. Man wird demnach nicht fehlgehen, wenn man, bei Festhaltung der vorher berechneten Concentrationskosten für Unterfeuerpfannen von 17,30 Pf. pro 1 Ctr. 60°-Säure, im vorliegenden Falle

1) Jahresbericht 1871 p. 221.
2) Jahresbericht 1866 p. 114.

12 bis 15 Pf. pro 1 Ctr. schätzt. Das Raumbedürfniss ist bei Pfannen mit Oberfeuer in Ansehung einer bestimmten Leistung an 60°-Säure besonders im Grundriss erheblich geringer als bei Unterfeuerpfannen. Wenn trotz alledem die ersteren in Deutschland ziemlich selten geblieben sind, so liegt dies zunächst daran, dass die Säure durch die Rauchgase und durch die aus der Feuerung mit übergerissene Flugasche verunreinigt wird, sowie wohl auch mit daran, dass die Oberfeuerpfannen mit ihren hohen Leistungen sich mehr für Produktion grosser Massen eignen, die in Deutschland an einem Punkte überhaupt nicht häufig ist, während es anderseits auch mehr oder weniger an Abnehmern, welche häufig ohne allen Grund und gegen ihr eigenes Interesse auf klarer und wasserheller Säure bestehen, für grosse Mengen von dergleichen gefärbter und sonst verunreinigter Säure fehlen würde. Der Verlust an Schwefelsäure beim Eindampfen mit Oberfeuer ist ohne Zweifel erheblich grösser als bei Unterfeuerpfannen.

2) Concentration in Bleipfannen mit der Abhitze von Röstöfen oder von Schwefelbrennern. Bei der Verstärkung von Kammerschwefelsäure auf 60° B. mittels der abgehenden Wärme von Röstöfen oder von Schwefelbrennern erhält man die verstärkte Säure, obgleich dies zuweilen angezweifelt wird, von einer konstant gleichen Stärke, ohne dass man an dem Zuflusse der Kammersäure viel zu ändern braucht und obgleich die Zwischenpausen, welche zwischen zwei auf einander folgende Ladungen der Röstöfen oder Schwefelbrenner verfliessen, fast stets erheblich grösser ausfallen, als die Pausen beim Aufgeben von Kohlen auf einen Rost. Um nur beim Schwefelkies stehen zu bleiben, dessen Verbrennung bisher ausschliesslich mit dem Eindampfen von Schwefelsäure verbunden zu sein scheint (hierbei von Schwefelverbrennung abgesehen), so gibt es Fabriken, wo man die Kiesöfen alle zwei Stunden besetzt, während anderwärts erst nach 12 Stunden wieder geladen wird. Freilich gehört zur Erzielung eines Produktes von konstant gleicher Stärke die Anwendung nicht zu flacher Pfannen, damit sich durch den grösseren Inhalt an Säure die Unterschiede in der Abgabe der Wärme seitens der Röstgase ausgleichen können. Von Pfannen mit 15 Centimeter hohem Säurestand, wie man sie bisweilen mit Unterfeuer geheizt antrifft, wie sie aber auch hier nicht eben empfehlenswerth sind, würde daher bei Benutzung der Wärme von Röstgasen zum Eindampfen möglichst abzusehen sein. Verf. hat auch den auf Kiesöfen oder Schwefelbrennern angebrachten Pfannen in der Regel eine Tiefe von nicht über 40 Centim. und nicht unter 30 Centim. gegeben. Ueber Anzahl und Grösse, sowie Länge der einzelnen Pfannen gilt dasselbe, was früher bei den Pfannen mit Unterfeuer bemerkt wurde. Nur ist man in der Regel bei Anwendung dieser allgemeinen Grundsätze insofern hier etwas beschränkt, als man sich nach den vorhandenen Maassen der Röstöfen zu richten hat.

Der Arbeitslohn für die Verstärkung der Kammerschwefelsäure auf Röstöfen oder auf Schwefelöfen wird der Einfachheit halber in den

Fabriken meist gar nicht besonders ausgeworfen, da die Aufsicht über die Bleipfannen in diesem Falle theils von den ohnedies vorhandenen Arbeitern an den Oefen, theils von den Kammerwärtern mit besorgt wird. In einer Vergleichung der verschiedenen Methoden zum Concentriren, welche besondere Rücksicht auf die ökonomischen Resultate zu nehmen hat, ist indessen die völlige Beiseitesetzung des Arbeitslohnes nicht zulässig. Man muss daher den Betrag für die Bewartung der Pfannen abschätzen und wird nun gewiss noch reichlich rechnen, wenn man (auf die vorliegenden beiden Oefen bezogen) im Verhältniss $^1/_{10}$ Tagelohn (zu 2,5 Mark für die Bewartung der Bleipfannen auf 24 Stunden) in Ansatz bringt. Alsdann gestaltet sich die Berechnung des Geldaufwandes für die Concentration auf den beiden in Rede stehenden Oefen folgendermaassen. a) Der Lohnbetrag in 320 Arbeitstagen pro Jahr beträgt $0,25 \times 320 = 80$ Mark. b) Instandhaltung. α) Blei. Nach den gemachten Angaben werden jährlich zwei Pfannen abgesetzt, die aber theilweise noch anderweit verwendbar sind. Um den beim Auswechseln erwachsenden Löhnen und der Abnutzung derjenigen Pfannen Rechnung zu tragen, welche die kalte Säure aufnehmen und nach dreijährigem Betriebe noch keiner Auswechslung bedurften, soll der Rest von Brauchbarkeit an den abgesetzten Pfannen ausser Acht gelassen und der Erlös für das alte Blei der ausrangirten Pfannen nur dem Kaufwerthe einer halben neuen Pfanne gleichgesetzt werden. Es bleiben dann zur Berechnung $1^1/_2$ neue Pfannen jährlich oder 7,79 Quadratm. Bleiblech zu 40,6 Kilo, im Ganzen daher $6^1/_3$ Ctr. Walzblei. Setzt man 1 Ctr. davon mit 24 Mark an, so ergibt sich die jährliche Quote an Instandhaltung für Blei zu 152 Mark. β) Endlich kann man den Mehraufwand an Anlagekapital für die Einrichtung zur gegenseitigen Absperrung der Oefen und für sonstige Theile (gegen 36 Ctr. eiserne Platten und Mauerwerk), welche lediglich der Pfannen wegen vorhanden sind, auf 800 Mark veranschlagen und den Betrag für Instandhaltung dieser Theile mit 10 Proc. ansetzen. Es ergeben sich hieraus für Instandhaltung fernere 80 Mark. Die gesammten Auslagen für $45 \times 325 = 14400$ Ctr. 60°-Schwefelsäure, welche jährlich erhalten werden, belaufen sich somit auf $80 + 152 + 80 = 312$ Mark. oder für 1 Ctr. 60°-Säure auf etwa 2,2 Pf.

3) Concentration mit gespanntem Wasserdampf in Bleischlangen. Sein Urtheil über die Methode kann der Verf. mit R. Hasenclever[1]) wörtlich übereinstimmend formuliren. „Es verflüchtigt sich wegen der niedrigen Temperatur keine Schwefelsäure; auch hat das Verfahren noch den grossen Vorzug der Reinlichkeit, des sehr geringen Kohlenverbrauches und einer wesentlichen Verminderung des Arbeitslohnes.“ Auch der Raumbedarf ist mässig, wenn man einen Dampfkessel, der noch hinreichend Dämpfe für die Concentration disponibel hat, bereits besitzt. Wenn trotzdem das Verfahren noch nicht so allgemein einge-

1) Jahresbericht 1874 p. 240.

führt ist, als man erwarten sollte (besonders wenn man sich die Resultate der Unterfeuerpfannen vergegenwärtigt, die in Deutschland wenigstens noch sehr stark vertreten sind), so dürfte dies wohl lediglich dem Umstande zuzuschreiben sein, dass das Verfahren an das Vorhandensein eines Dampfkessels geknüpft ist und entweder in der Nähe desselben nicht der nöthige Platz vorhanden ist, oder vorhandene Dampfkessel überhaupt keine Dämpfe mehr disponibel haben, oder dass man endlich die Anlage eines Dampfkessels lediglich für die Zwecke dieser Concentration scheut oder auch nothgedrungen davon absieht, weil für eine mässige Leistung an 60°-Säure der Kessel zu winzig genommen werden müsste.

4) Concentration in Schalen von Platin. Die Platinschalen von Faure und Kessler, bisher in Deutschland, soviel bekannt, nur zur Herstellung von 66°-Schwefelsäure angewendet, werden von den Erfindern auch zur Erzeugung von 60°-Säure empfohlen [1]). Es werden daselbst 3,5 Kilo Steinkohle pro 1 Ctr. 60°-Säure angegeben und davon 2,25 bis 2,5 Kilo abgezogen für den Fall, dass man den beim Concentriren resultirenden Wasserdampf in den Bleikammern benutzt und dadurch also den Dampfkessel entlastet. Es bliebe alsdann pro 1 Ctr. 60°-Säure ein Kohlenaufgang von nur 1,25 bis 1 Kilo übrig. Von anderer Seite geht mir die Nachricht zu, dass pro 1 Ctr. 60°-Säure 5,25 Kilo (Waldenburger) Steinkohle nöthig sind. Die Wasserdämpfe werden dabei nicht in die Bleikammer entsendet, wohl aber benutzt man das erwärmte Kühlwasser zur Dampfkesselspeisung; dasselbe kommt mit sauren Dämpfen absolut nicht in Berührung. Es wird mir nicht mitgetheilt, welche Ersparniss an Kohle sich durch diese Benutzung pro 1 Ctr. Säure von 60° ergibt. Dagegen beträgt sie pro 1 Ctr. 66°-Säure 5,8 Kilo. Es sind nämlich pro 1 Ctr. 66°-Säure im Ganzen 9,5 Kilo Kohle erforderlich, dagegen nur 3,7 Kilo, wenn man die Kühlwässer wie angegeben benutzt. Im Uebrigen verweist Verf. auf das angezogene Referat [2]), worin auch die Einwände beleuchtet sind, welche von Faure und Kessler gegen andere Methoden der Concentration, speciell auch gegen den Gloverthurm in seiner Eigenschaft als Concentrationsapparat, vorgebracht werden.

5) Andere Methoden der Concentration. Von anderen noch vorhandenen Methoden der Concentration auf 60° B. sei hier noch das Verfahren von Stoddard [3]) erwähnt, nach welchem man durch die bis zu 150° erwärmte Säure atmosphärische Luft bläst. Eine Art Gegenstück zu diesem Verfahren bildet der Gloverthurm, insofern hier nämlich das Umgekehrte stattfindet und die Säure, welche verstärkt werden soll, kalt durch heisse Gase langsam fallen gelassen wird. Einige Bemerkungen zu dem Verfahren wurden seiner Zeit von F. Bode [4]) ge-

1) Jahresbericht 1874 p. 251; 1876 p. 321.
2) Jahresbericht 1876 p. 321 und 325.
3) Jahresbericht 1871 p. 226.
4) Jahresbericht 1871 p. 227.

macht, wobei derselbe irrthümlich angibt, dass man unter allen Umständen eine 60°-Säure erhalte, wenn man dieselbe aus den Pfannen mit einer Temperatur von 185 bis 190° abfliessen lässt. Schon bei 125° und vielleicht bei noch geringerer Temperatur kann eine eingedampfte Schwefelsäure nach dem Erkalten von 60° B. sein. Eine besondere Ausbreitung des Verfahrens scheint bisher nicht stattgefunden zu haben. Ueber ökonomische Resultate zu berichten ist der Verf. nicht in der Lage.

Von den beschriebenen Methoden der Concentration auf 60° B. liefert, wenn man die unter 4 und 5 angeführten Verfahren hier gänzlich ausscheidet, die Concentration in Kästen mit Dampfschlangen die reinste Säure; die relativ am meisten verunreinigte Säure erhält man in Pfannen mit Oberfeuer, und etwas günstiger sind in dieser Beziehung offene Pfannen, von unten erwärmt. Mit den geringsten Kosten concentrirt man auf Röstöfen und Schwefelbrennern; es folgen dann in Bezug auf den Kostenpunkt: Schlangenkästen, Oberfeuerpfannen, Unterfeuerpfannen, welche letzteren am meisten Kosten verursachen. Concentrationen mit Ober- oder mit Unterfeuer muss man womöglich in eigene Gebäude stellen. Schlangenkästen können, wenn die Höhe vorhanden ist, unter Bleikammern oder andern Räumen untergebracht werden. Der mässige Säureverlust beim Concentriren dürfte in Oberfeuerpfannen am höchsten sein; es folgen dann in dieser Hinsicht von unten erwärmte Pfannen; dann Schlangenkästen, bei welchen der Verlust gleich Null sein dürfte. Am leichtesten, schnellsten und billigsten herzustellen sind Schlangenkästen, wenn bereits ein Dampfkessel vorhanden ist, welcher noch genügend Dämpfe abgeben kann. Dagegen sind Pfannen mit Ober- oder Unterfeuer selbstständige Apparate. Ihre Anlagekosten, in Bezug auf gleiche Leistung, sind etwa gleich. Dagegen muss bei Oberfeuerpfannen auf die Ausführung mehr Sorgfalt verwendet werden, als bei Pfannen mit Unterfeuer.

B) *Beschreibung der Denitrirmethoden der nitrosen (Thurm-) Schwefelsäure.* In der oben angeführten (vergl. Seite 240) Uebersicht sind nur zwei verschiedene Apparate zur Zersetzung der nitrosen Schwefelsäure angegeben, die hier eingehender zu vergleichen sind, nämlich Kochtrommeln und Cascaden. Hierbei ist abgesehen erstens von dem unten zu erwähnenden Gloverthurme, sodann zweitens von einer Vorrichtung ältern Datums, welche, in gewissem beschränkten Sinne ein Vorläufer des Gloverthurmes, gegenwärtig wohl kaum noch irgendwo in Anwendung sein dürfte, aber in manchen neuern technologischen Werken noch immer beschrieben ist. Ehe Verf. auf die Kochtrommeln und Cascaden näher eingeht, dürfte es sich verlohnen, zu untersuchen, weshalb diese Apparate (der in Wagner's chemischer Technologie [1]) beschriebene — Verf. nennt ihn Thurmapparat — und der in

---

1) R. v. Wagner, Handbuch der chem. Technologie, 10. Aufl. 1875 p. 275.

Knapp's Lehrbuch der chemischen Tehnologie)[1]), — Verf. will ihn Etagenapparat nennen) sich nicht bewährt haben und nicht bewähren konnten, und ferner darzulegen, inwiefern man sie Vorläufer des Gloverthurmes nennen kann.

Der Etagenapparat bildet eine kleine Bleikammer von nur wenigen Cubikmetern Inhalt, in welche der Höhe nach über einander fünf verschiedene Bleiböden eingelöthet sind. Dieselben lassen abwechselnd an entgegengesetzten Seiten der Kammer den Durchgang für die unter dem untersten Boden eintretenden schwefligsauren Gase frei, welche den Apparat somit im Zickzack durchstreichen und oberhalb des obersten Bodens durch ein Rohr nach der ersten eigentlichen Schwefelsäurekammer abgeführt werden. Die nitrose Schwefelsäure gelangt durch die Decke des Apparates mittels eines Hahnes, regulirt durch einen Welter'schen Trichter, auf den obersten und nach und nach auf den zweiten, dritten . . . Boden, nimmt hier grosse Oberflächen und langsam abwärts gehende Bewegung an, kommt dabei reichlich mit den schwefligsauren Gasen in Berührung und ist am Fusse des Apparates denitrirt, so dass sie entweder direkt abgezogen oder in die erste Säurekammer übergeführt werden kann.

Der Thurmapparat bildet einen im Grundriss quadratischen oder kreisförmigen Thurm, aus Bleiblech hergestellt, in welchen unten die Röstgase eintreten und sich unter einem Roste ausbreiten, auf welchem eine Koksfüllung ruht. Die nitrose Schwefelsäure wird mittels einer Brause über den Koks ausgespritzt, rieselt abwärts dem aufsteigenden Gasstrome entgegen und geht denitrirt am Boden des Thurmes ab. Bis hierhin würde man in beiden Fällen durchaus nur Abänderungen des Glover'schen Apparates vor sich haben, da zur Zersetzung der nitrosen Schwefelsäure nur die Wirkung der schwefligen Säure in Anspruch genommen wäre. Aber diese Meinung muss sofort aufgegeben werden, sobald man sieht, dass man beiden Apparaten Wasserdampf zuführte. In dem Etagenapparat tritt unten ein besonderer Wasserdampfstrahl ein und wenn auch die Abbildung des Thurmapparates bei R. Wagner keine besondere Dampfzuströmung hat, so ist in der Beschreibung doch gesagt, dass die schwefligsauren Gase, bevor sie in den Thurm gelangen, zuvor durch mit Wasser gefüllte Tröge streichen. Die Gase werden sich darin, ihrer Temperatur gemäss, mit Wasserdampf sättigen und also immerhin auch sehr feucht in den Denitrifikator treten. Man wird kaum fehlgehen, wenn man behauptet, dass diese Kombination und Häufung der Mittel zur Zersetzung der nitrosen Schwefelsäure, nämlich der Anwendung von schwefliger Säure und gleichzeitig von Wasser oder von Wasserdampf, diese älteren Denitrifikatoren zu wenig dauerhaften und darum wohl völlig verdrängten Apparaten gemacht hat. So wie erfahrungsmässig bei kleinen Bleikammern und Tam-

1) Fr. Knapp, Lehrbuch der chem. Technologie 1866 Bd. I. 2. Abtheil. p. 326 und 329.

bouren, wie sie früher gewissermaassen als Entrée für Bleikammersysteme sehr beliebt waren, der Verschleiss an Blei grösser ist, als bei geräumigen Bleikammern, so hat jedenfalls auch bei diesen Denitrifikatoren eine starke Abnutzung stattgefunden. Diese schnellere Zerstörung des Bleies aber dürfte aus folgender Betrachtung erhellen, welche ebenso für diese Denitrifikatoren, wie für kleine Kammern- und Tamboure am Anfange von Kammersystemen anwendbar ist.

Von dem Wasserdampf, welchen man in die Bleikammern einströmen lässt, sättigen sich zu einem Theile die Gase entsprechend ihrer Temperatur, während der andere Theil in Form von kleinen Bläschen als Nebel sich vertheilt. Die entsprechendste Vertheilung des Wasserdampfes in einer Bleikammer findet offenbar dann statt, wenn diese Nebelbildung den ganzen Raum gleichmässig ausfüllt. Es wird dann die gebildete Schwefelsäure am vollständigsten von den Nebelbläschen aufgenommen, die sich langsam niedersenken und in der Bodensäure der Kammer aufgehen. Trifft nun der ausströmende Dampf auf eine feste Wand, so findet an derselben eine reichliche Condensation statt. In einer Bleikammer würde so an den Wänden herabrinnendes Wasser oder (herabrinnende schwache Säure), ganz abgesehen von der Wirkung auf das Blei, die Bodensäure verdünnen, folglich zu einer Verminderung des in Bläschenform vorhandenen Wassers nöthigen, folglich, da das letztere die mechanische Condensation der Schwefelsäure befördert, die Niederschlagung der Schwefelsäure erschweren. Offenbar lässt sich nun in kleinen Kammern und Tambouren (was ja die älteren Denitrifaktoren sind) nur schwierig verhindern, dass, auch bei nur einer Dampfeinströmung und bei geringer Dampfspannung, nicht eine ziemlich starke Portion von Wasserdampf an den Wänden sich condensirt und als schwache Säure herabrinnt. Da diese schwache Säure, oder vielmehr das Wasser derselben, Salpetergase als Salpetersäure aufnimmt, welche in verdünntem Zustande noch viel schneller das Blei auflöst als in verstärktem, so resultirt schon hieraus eine rasche Abnutzung der Wandungen.

Gewöhnlich tritt aber ein anderer Umstand hinzu, welcher das Uebel noch verschlimmert. Die geringe Zuführung an Wasserdampf nämlich, sowie auch der Umstand, dass von diesem Wasserdampf ein relativ grosser Antheil sich an den reichlich vorhandenen Oberflächen als flüssiges Wasser niederschlägt, sind Ursache, dass sich die gar nicht völlig zu vermeidenden Wechsel im Kammergange in ungewöhnlich hohem Grade bei so kleinen Räumen bemerklich machen in der Stärke der gebildeten Schwefelsäure, über welche die bekannten Tropfapparate dem Beobachter Auskunft geben. Fällt durch derlei Wechsel im Kammergange die gebildete Säure stärker als normal, d. h. als etwa 50° B. oder 1,5 spec. Gew., so findet schon bei etwas höherer Concentration der Säure Aufnahme von salpetriger Säure seitens der erzeugten Schwefelsäure statt und der Process, welcher sonst erst im Gay-Lussac-Thurme vor sich gehen sollte, geht theilweise bereits in

der Kammer, sehr am unrechten Orte, vor sich. Verf. möchte nun nicht sagen, dass die in dieser Weise in der Bleikammer erzeugte nitrose Schwefelsäure schon an sich den Bleiwandungen wesentlichen Schaden zufügt. Kennt Er doch Gay-Lussac-Thürme, welche seit 1866 mit nitroser Schwefelsäure von 60° B. arbeiten, ohne dass das Blei wesentlich angegriffen wäre. Wohl aber findet eine energische Beschädigung statt, wenn nach natürlicher oder künstlicher Beseitigung der Umstände, welche die Bildung der zu starken, nitros gewordenen Schwefelsäure veranlasst hatten, die Säure wieder schwächer fällt und hierdurch die den Bleiwandungen immer noch adhärirende nitrose Schwefelsäure verdünnt, mithin zersetzt und ihrer salpetrigen Säure gänzlich oder zum Theil beraubt wird.

Betrachtet man das Innere einer im Gange gewesenen Bleikammer, so bemerkt man an den Wänden gleichmässig einen dünnen, weissen und schmierigen Ueberzug von Bleisulfat. Derselbe ist nicht etwa eine Folge von fehlerhaftem Kammerbetriebe, sondern auch bei den bestbetriebenen Kammern vorhanden. Wie ein Niederschlag völlig durchtränkt ist mit der Flüssigkeit, in welcher er dargestellt wurde, so ist dieser Ueberzug imprägnirt mit der an den Wänden herabgegangenen Schwefelsäure. Wenn die letztere nun von mehr als normaler Stärke, somit nitros war, so kann man diese Durchtränkung besonders auffällig daran wahrnehmen, dass eine Portion von solchem Bleisulfat, obgleich scheinbar mit wenig Gehalt an Flüssigkeit, auf Zusatz von Wasser doch rothe Dämpfe ausgibt. Ja, wenn die Stärke der Säure und ihr Gehalt an salpetriger Säure hoch war, so lassen sich an solchem schwefelsauren Bleioxyd bei vorsichtigem Zusatz von Wasser sogar die prachtvollen grünen und blauen Färbungen wahrnehmen, welche R. Weber zuerst beschrieben und als in Wasser aufgelöste freie salpetrige Säure erkannt hat. Es möchte wohl nur wenige Schwefelsäurefabrikanten geben, welche noch nicht die Beobachtung gemacht haben, dass der in Rede stehende weisse Ueberzug der innern Kammerwände zuweilen an den Tropfapparaten, welche die Stärke der erzeugten Schwefelsäure angeben, in grossen Mengen zum Vorschein kommt. Wenn nun aber der Ueberzug immer vorhanden ist, so entsteht die Frage: weshalb werden Theile davon nicht constant von der austropfenden Säure weggeschwemmt und am Tropfloch zum Vorschein gebracht, und warum erscheint die austropfende Säure nicht constant mindestens milchig? Hierauf wird meistens mit dem Hinweise auf die zu starke Säure geantwortet, welche diese unangenehme Erscheinung verursachen soll. Dieser Hinweis ist aber zu unbestimmt und er lässt die sehr nahe liegende Frage offen, warum man aus dem Gay-Lussac-Apparat, in welchem constant und absichtlich starke Säure nitros herab gelassen wird, nicht ebenso constant milchig und trübe abfliessende Säure erhält. Nicht die starke Säure an sich kann also Ursache sein, dass der Ueberzug von Bleisulfat losgelöst und von den Kammerwänden herabgeschwemmt wird, sondern es ist vielmehr erst die Verdünnung der zu stark und nitros gewordenen

Schwefelsäure. Durch diese Verdünnung wird in dem weissen Ueberzuge durch und durch eine Gasentwicklung hervorgerufen, die gebundene salpetrige Säure entweicht, und wenn sie auch nicht — was dahin gestellt sein mag — im Momente des Freiwerdens das Blei angreift und zur sofortigen Neubildung von Bleisulfat mitwirkt, so lockert sie doch, in vielen kleinen Bläschen entweichend, den Zusammenhang des Ueberzuges und befähigt ihn nunmehr, reichlich von der niederrinnenden Säure abgeschwemmt zu werden. Diese Erklärung ist auch mit der Thatsache in Uebereinstimmung, dass das Erscheinen von milchiger Säure sich erst bemerklich macht, wenn die Tropfsäure in der Concentration wieder rückwärts geht. Also nicht sowohl die Erzeugung von zu starker Säure ist nachtheilig für das Blei, als vielmehr der Wechsel in der Erzeugung von zu starker und normaler und noch mehr von zu starker und zu schwacher Säure. Je öfter man durch solche Wechsel die Kammerwände abspült, desto öfter bildet sich der erwähnte Ueberzug wieder neu, desto schneller ist das Kammerblei löcherig. Da nun aber derlei Wechsel sich bei kleinen Räumen besonders leicht einstellen, so muss man auch eine schnellere Zerstörung des zu denselben verwendeten Bleies erwarten, und dies ist durch die Erfahrung im Allgemeinen bestätigt. Aus der vorangehenden Darstellung dürfte erhellen, dass, wie gesagt, ein Zuviel in den Mitteln zur Zersetzung der nitrosen Schwefelsäure die angeführten ältern Denitrifikatoren zu Falle gebracht hat. Zur Vermeidung der ihnen anhaftenden Missstände schlug man in der Folge den einfachern Weg ein, indem man zunächst von der Mitwirkung der schwefligen Säure zur Zersetzung Abstand nahm (dies war ein Rückschritt) und nur mehr Wasser oder Wasserdampf anwendete. Um nicht neuerdings dem Verderben schnell ausgesetzte Apparate zu haben, musste das Blei alsdann möglichst ausgeschlossen bleiben, wie es bei den Kochtrommeln der Fall ist. Oder man nahm schon vorher gebrauchte Apparate, Cascaden aus Steinzeug, die bereits zur Zersetzung der Salpertersäure bekannt waren. Auf dem andern Wege, von der alleinigen Anwendung der schwefligen Säure zum Zersetzen der nitrosen Schwefelsäure ist John Glover zur Construction des nach ihm benannten Thurmes gelangt, mit welchem ein wesentlicher Fortschritt in der Schwefelsäurefabrikation zu verzeichnen ist.

Verf. beschreibt nun die Kochtrommeln und Cascaden.

1) Kochtrommeln. Die üblichste Form einer Kochtrommel findet man abgebildet in Schwarzenberg's Technologie der chem. Produkte[1]). Das daselbst mitgetheilte Bild stellt eine Trommel dar, wie sie an den Bleikammersystemen der k. sächsischen Hütten bei Freiberg ausgeführt sind. Dieselbe genügt einem System, welches bis zu 125 Ctr. Schwefelsäure von 66° B. in 24 Stunden erzeugt. Es ist versucht worden, Kochtrommeln in der Weise, wie die genannte, aber mit Weg-

1) Phil. Schwarzenberg, Die Technologie der chem. Produkte, Braunschweig 1865 p. 394.

lassung des Bleimantels zu bauen. Von einigen derartigen Versuchen kann Verf. berichten, dass sie missglückt sind — nicht in erster Linie, weil sich das Mauerwerk nicht dicht herstellen liesse, als vielmehr, weil der verwendete Mörtel (sei es Theermörtel oder Asphalt) in der Wärme nachgiebig wird und sodann das Mauerwerk, der äussern Umhüllung ermangelnd, ins Wanken kommt und undicht wird. Verf. hat in seiner Arbeit noch eine weitere Kochtrommel skizzirt, welche in der Wahl der dazu benutzten Materialien völlig von den sonst gebräuchlichen abweicht. Sie ist ausgeführt von C. Gilbert auf den Werken der Firma E. Güssefeld in Hamburg. Dieser Apparat ist 5 Jahre lang ohne Anstände in Thätigkeit gewesen — ein Lob, welches man sonst nicht vielen Kochtrommeln ertheilen kann. Er gehört zu einem Bleikammersystem, das in 24 Stunden 120 Ctr. 66°-Schwefelsäure erzeugt. Eine bestimmte Regel zur Bestimmung der Grössenverhältnisse von Kochtrommeln ist dem Verf. nicht bekannt. Man wählt allgemein die Dimensionen ziemlich willkürlich und zwar zu gross. Er fand nämlich an einem Bleikammersysteme von etwa 80 Ctr. Leistung an 66°-Säure an Stelle der Kochtrommel einfach einen mit Quarzbrocken gefüllten Thontopf von der Art, wie man sie als Vorlagen bei der Condensation von Salpetersäure und Salzsäure anzuwenden pflegt. Die Denitrirung war eine vollkommene.

Kochtöpfe sind wesentlich billiger als Kochtrommeln; es lässt sich daher auch leicht ein Reserveapparat halten oder ein neuer anfügen, wenn man erkennt, dass die gewünschte Leistung für einen Topf zu gross ist. Dass in diesem Falle die entbundenen Gase nicht durch eine, sondern durch eine Anzahl von Oeffnungen in die Kammer eintreten, dürfte eher als ein Vortheil, denn als Nachtheil zu betrachten sein, weil dabei eine gleichmässigere Vertheilung dieser Salpetergase im Kammerquerschnitt stattfindet (dieselben auf der kurzen, nicht auf der langen Kammerseite einströmend gedacht), welche Vertheilung alsdann nicht mehr allein der Wirkung der Diffussion überlassen ist.

2) Cascaden. Stohmann und Engler bilden in ihrem Handbuche der techn. Chemie für die Zersetzung von Salpetersäure eine Cascade ab, welche Verf. weder für diesen Zweck, noch für die Zersetzung von nitroser Schwefelsäure zur Nachahmung empfiehlt. Sie besteht aus einer Reihe von Thonröhren, die unten geschlossen sind und oben sich schalenartig erweitern. Sie leidet an dem Fehler, dass die Theile wenig stabil sind — um so weniger, je höher sie werden, und dass, wenn man die Rohre ziemlich weit nehmen wollte, um die Stabilität zu vermehren, ein kleines Kapital von Salpetersäure hineingesteckt werden müsste, welches nur langsam, vielleicht gar nicht mehr zur Wirkung kommt, weil am Boden der Rohre sich voraussichtlich schwere Schwefelsäure ansammeln wird, die einen Theil der Stickstoffverbindungen als salpetrige Säure bildet.

Als Unterlagen für die Schalen wendet Verf. nur noch Thoncylinder mit solider Basis an, die sich gut bewährt haben. Verf. beschreibt

in seiner Arbeit eine Cascade wie er sie kürzlich ausgeführt hat. Die Schalen haben 68 bis 70 Centim. obern Durchmesser und 8 Centim. Höhe. Der Abflussschnabel ist so tief eingeschnitten, dass der Säurestand kaum 4 Centim. hoch ist. Als Untersätze für die Schale dienen Thoncylinder von drei verschiedenen Durchmessern, und ihre Höhen sind stets so gewählt, dass man für die einzelnen Schalen den erforderlichen Niveauunterschied erhält. Die erste Sorte der Cylinder hat 30 Centim. Durchmesser, und die einzelnen Stücke haben Höhen von bez. 36, 44, 48 und 56 Centim. Diese Cylinder sind beiderseits ohne Boden. Die zweite Sorte hat 40 Centim. Durchmesser, und die Höhen sind: 28, 32, 40, 44, 48, 52, 56, 60 und 64 Centim. Bei der dritten Sorte von 50 Centim. Durchmesser sind die Höhen: 28, 36, 44 und 52 Centim.; sie ist, wie auch Sorte 2, einseitig mit einem Boden versehen, in welchem einige kleine Löcher angebracht sind, damit die eingeschlossenen Gase circuliren können. Die Gefässe für Wasser und für nitrose Schwefelsäure stehen auf einem Podium, welches womöglich etwas höher als die oberste Schale der Cascade hergestellt sein muss. Das Gefäss für nitrose Schwefelsäure ist hier als eine Schluckflasche von Blei (Mariotte'sche Flasche)[1]), gedacht, welche den Ausfluss der Säure in constanter Menge gibt. Die Schluckflasche wird aus einem darüber stehenden Gefässe wieder gefüllt, sobald sie sich nahezu entleert hat. Der Wasserkasten ist von dünnem Eisenblech und mit Auslaufhahn versehen; er wird ebenfalls aus einem höher stehenden Gefässe gespeist, und zwar unter Benutzung eines durch eine hohle Schwimmerkugel von Messing regulirten Hahnes. Bei Bleikammern, welche ohne Bedachung im Freien stehen, erhält man, auch wenn die Dampfrohre eingehüllt sind, selbst im Sommer, mehr Condensationswasser aus der Dampfleitung, als man zur Zersetzung der nitrosen Schwefelsäure bedarf. Führt man dieses Wasser in den Wasserkasten zurück und versieht denselben mit einem Ueberlauf, so kann man die Regulirung durch Schwimmer entbehren, da der Ausfluss dann ohnehin bei constanter Druckhöhe erfolgt. Auch bei in Gebäuden stehenden Bleikammern gibt die Dampfleitung, wenn sie nicht sehr sorgsam umhüllt ist, meistentheils genug Wasser zur Zersetzung der nitrosen Schwefelsäure, und man kann dann, wofern man die Condensationswässer zu dem Kasten zurückführt, sowohl das separate Pumpen von Wasser, als auch das Wasserreservoir sparen, welches sonst oberhalb des Wasserkastens vorhanden sein muss. Wasser und nitrose Schwefelsäure gehen durch Glasrohre, welche hydraulische Verschlüsse bilden, in die Bleikammer (die Stutzen in der Kammerwand sind etwas nach innen geneigt und werden nach Einsetzung des Glasrohres mit Theerkitt ausgefüllt), wo sie sich in eine grössere Porzellanschale ergiessen und mengen. Dieselbe steht, von einigen Steinbrocken umgeben, in der obersten Cascadenschale und ist ihre Anwendung der Vorsicht wegen zu empfehlen, damit durch die Hitze, welche bei der Mengung

1) Jahresbericht 1876 p. 314.

von Wasser und starker Säure entsteht, das Material der Steinzeugschale nicht leidet. Aus der tiefsten Schale tritt die verdünnte Säure in einen Topf aus dickem Blei, das durch ein Rohr mit einem zweiten Topfe, welcher ausserhalb der Kammer steht, verbunden ist. Man kann somit Proben anstellen und sich von dem Grade der Verdünnung und Zersetzung überzeugen. Auch bei sehr langen Cascaden mit zahlreichen Schüsseln enthält nun aber die verdünnte Säure noch Luftbläschen, welche den Uebergang der Säure verlangsamen oder ganz unterbrechen könnten, wenn sie in dem Verbindungsrohre Gelegenheit finden, sich in grössern Blasen anzusammeln. Man versieht dasselbe daher absichtlich mit einer Biegung nach oben, setzt auf dieselbe ein Luftrohr, durch welches die Gasblasen entweichen können. Die besprochene Cascade würde für eine Bleikammer von 100 bis 150 Ctr. Leistung an 66°-Schwefelsäure in 24 Stunden genügen. Die Thonwaarenfabrik von Chr. Fikentscher in Zwickau liefert Cascaden für Salpetersäure, die auch für nitrose Schwefelsäure angewendet werden können und wegen der grossen Oberflächen, welche die Säure einnimmt, sowie auch wegen der häufigen Bewegung, welcher sie unterworfen ist, jedenfalls von einer recht guten Wirkung sind.

Vergleicht man die Kochtrommeln und die Cascaden in Bezug auf ihre Kosten und Leistungen, so wird für ein und dasselbe Bleikammersystem eine wirkliche Kochtrommel stets etwas theurer sein als eine Cascade. Dagegen ist eine Pseudo-Kochtrommel, welche mehr einen Kochtopf vorstellt, auch wenn man mehrere Töpfe in Anwendung bringt, wohl stets billiger als eine Cascade. Mit Kochtrommeln oder Töpfen kann man völlig denitriren, so dass eine Reaktion mit Eisenvitriollösung nicht mehr zu erhalten ist; die Säure ist dabei auf etwa 48° B., kalt gewogen, zu verdünnen. Mit Cascaden gelingt die Denitrirung bis zu diesem Grade nicht. An Vorzügen und Nachtheilen der Kochtrommeln und Cascaden sind für den Betrieb noch folgende zu nennen. Bei den Kochtrommeln wird das Thonrohr, welches die entbundenen Gase zugleich mit den Wasserdämpfen aus der Trommel in die Kammer führt, ziemlich heiss und springt oft. Bei den Cascaden ist der schwache Punkt das Bleirohr, welches den inneren und den äusseren Bleitopf mit einander verbindet. Es wird von den durchpassirenden Salpetergasen ziemlich stark angegriffen und ist gewöhnlich zur Unzeit zerstört. Man muss dann mit der Reparatur bis zum nächsten Stillstande der Kammern warten und so lange, da man keine Proben mehr ziehen kann, den Zulauf des Wassers auf gut Glück reguliren. Deshalb arbeiten Manche überhaupt gänzlich ohne die Bleitöpfe, können dann aber auch nie die Stärke der verdünnten Säure prüfen. Hat man daher Töpfe aus einem Material zur Verfügung, welches gegen Hitze gut Stand hält, so dürfte immerhin die Anlage von Kochtöpfen zur Zersetzung der nitrosen Schwefelsäure noch am meisten zu empfehlen sein, sofern man auf den Gloverthurm verzichten will oder muss. Cascaden geben die verdünnte Säure direkt wieder in die Kammerboden-

säure zurück. Die ausgekochte Säure der Kochtrommeln muss man aber, da dieselben meist zu ebener Erde stehen, wieder in die Kammer oder über die Apparate heben, in welchen die Wiederverstärkung stattfinden soll. Will man dies vermeiden, so muss man, was nicht häufig geschieht, die Kochtrommel erhöht aufstellen, so dass der Ablauf noch etwas höher als der Säurestand in der Kammer oder als das Gefäss liegt, aus welchem der Apparat zur Wiederverstärkung gespeist wird. In diesem Falle bedarf man aber mehr Raum und die Trommel muss mit einem soliden Unterbau versehen sein; auch ist dann wiederum die in die Trommel kommende nitrose Schwefelsäure um so höher zu heben. Kochtöpfe würden in diesem Falle weniger hoch aufbauen, weniger theure Unterlagen bedürfen, aber mehr Raum beanspruchen, wenigstens wenn man gezwungen ist, mehrere Töpfe anzuwenden. Es ist, sagt der Verf., nicht eben einfach, über die Kosten des Denitrirens in Kochtrommeln und auf Cascaden im Allgemeinen Angaben zu machen. Die Anordnung dieser Apparate selbst und der Anlagen, zu welchen sie gehören, sind auf diese Kosten mit von Einfluss, aber ungemein verschieden.

C) Der *Gloverthurm*. In seinem Berichte über die chemische Industrie auf der Wiener Weltausstellung von Emil Kopp[1]) werden die Glover'schen Thürme als „ca. 25 Fuss hohe und 8 Fuss im Quadrat haltende Bleikammern" beschrieben, welche vollständig mit feuer- und säurefesten Backsteinen ausgefüttert sind etc. Diese Bestimmung ist etwas einseitig, auch hat man runde Gloverthürme. G. Lunge[2]) hat die deutschen Industriellen zuerst mit einem Gloverthurme, seiner Leistung und seiner Grösse, sowie mit den Umständen bekannt gemacht, unter welchen er arbeitet. Der von ihm beschriebene Thurm misst im Lichten, von Blei zu Blei 6 Fuss (zu 304,8 Millim.) auf 10 Fuss im Grundriss und hat 25 Fuss lichte Höhe (englische Maasse). Dieser Thurm concentrirt sämmtliche im System erhaltene Kammersäure und zwar reicht er hin, „um das Gas von ca. 140—150 Ctr. Schwefelkies von 48 Proc. Schwefel in 24 Stunden aufzunehmen." Es wird hinzugesetzt: „wenn möglich, sollte man ihn nicht ganz so weit anstrengen." In diesen Daten ist alles enthalten, was man wissen muss, um Gloverthürme für andere Verhältnisse zu entwerfen. Bevor dies im Besondern durchgeführt wird, sei noch Folgendes zur Erwägung gestellt. Die über dem Boden des Thurmes eintretenden Gase finden unten im Thurme einen völlig freien, nicht ausgefüllten Raum, der bei etwa $4^1/_2$ Fuss über dem Bleiboden des Thurmes abschliesst, in welcher Höhe die Oberkante von trocken aufgeführten Bögen aus säurefesten Steinen liegt. Diese Bögen lassen die nöthigen Durchlässe für die heissen Gase und dienen mithin sowohl zur möglichst gleichmässigen Vertheilung der Gase über

1) Schweizer Bericht über die chem. Industrie auf der Weltausstellung in Wien 1873. Schaffhausen 1874 p. 12. (K. List erörtert in seinen chem.-technol. Studien auf der Wiener Weltausstellung, Berlin 1876 p. 55 den Gloverthurm gleichfalls.)

2) Jahresbericht 1871 p. 221.

den gesammten Thurmgrundriss, wie auch als Träger für die Massen, mit welchen der Thurm ausgefüllt ist. Die energische Wirkung des Apparates in Hinsicht auf beide seiner Funktionen beruht nun ohne Zweifel darin, dass Flüssigkeit und Gas sich systematisch im entgegengesetzten Sinne durch den Thurm bewegen, und dass ferner die Flüssigkeiten, gut vertheilt, den Gasen in verlangsamter Bewegung grosse Oberflächen darbieten. Hiernach darf man nun dem untersten freien, im Mittel etwa $3^1/_2$ Fuss hohen Raume des Thurmes, da er ohne Füllung ist und von den Flüssigkeiten in freiem Falle sehr schnell durchmessen wird, nur einen geringen Werth für die gesammte Arbeitsleistung des Apparates beimessen, und es rechtfertigt sich daher, wenn man für die Berechnung des aktiven Theils des Thurmes diesen Raum gar nicht mit in Rechnung stellt. Es bleiben dann in diesem Falle $25-3^1/_2 = 21^1/_2$ Fuss oder 6,55 Meter aktive Höhe übrig. Hat man, in anzugebender Weise, sich schliesslich die Dimensionen eines neuen Thurmes berechnet, so wird man selbstredend der gefundenen aktiven Höhe wiederum einen passenden Betrag extra zufügen, welcher zur Herstellung der vorher erwähnten Gewölbe und zur Anbringung des Gaszuführungsrohres unter diese Gewölbe erforderlich ist. Oberhalb der durchbrochenen Gewölbe ist der Thurm in der ersten Hälfte 14 Zoll engl. stark und in der zweiten Hälfte 9 Zoll stark mit Steinen rundum ausgesetzt. Von dem angegebenen Querschnitte (6 zu 10 Fuss) würde somit ein entsprechend ermässigter Betrag in Ansatz zu bringen sein. Da aber, wie erwähnt, der Thurm sehr stark angestrengt, d. h. etwas zu klein ist, so möge der aktive Grundriss mit $6 + 10 = 60$ Quadratfuss $= 5,57$ Quadratmeter beibehalten werden. Der aktive Inhalt des Thurmes ist alsdann 36,5 Cubikmeter.

Der tägliche Verbrand an Schwefelkies beträgt 140 Ctr. mit 48 Proc. Schwefel. Bei 44 Proc. nutzbar gemachtem Schwefel hat man in 24 Stunden 3080 Kilo, oder 2,14 Kilo verbrannten Schwefel pro Minute. Es geben 2,14 Kilo Schwefel 4,28 Kilo schweflige Säure, welche für die normalen Bedingungen der Temperatur und des Druckes einen Raum von 1,5 Cubikmeter ausfüllen. Nimmt man den Gehalt der Röstgase an schwefliger Säure zu $7^1/_2$ Vol.-Proc. an, so sind obige 1,5 Cubikmeter schweflige Säure enthalten in 20 Cubikmetern Röstgasen. Somit ist der aktive Inhalt des Thurmes 1,825 Mal grösser als das Volum Röstgase (auf 0^0 und 760 Millim. Druck bezogen), welches pro Minute in den Thurm eintritt. Nach Obigem ist also die Geschwindigkeit der Gase im Thurme (diesen ohne Füllung gedacht) 1,825 Meter pro Minute, und da es, theoretisch betrachtet, nur auf diese Geschwindigkeit ankommt, so leuchtet ein, dass man mit den Dimensionen eines Gloverthurmes beliebig variiren kann, wenn man nur den nothwendigen Kubikinhalt herstellt. Man könnte mithin die Thürme an Höhe beträchtlich ermässigen, müsste aber dafür den entsprechenden Grundriss geben. In Wirklichkeit sei dies, nach dem Verf., nicht unbedingt zu empfehlen. Man kann bei mehreren Apparaten, die ebenfalls thurm-

artig ausgeführt werden, und in welchen sich in gleicher Weise Gase aufwärts, Flüssigkeiten abwärts bewegen, bei denen ferner ebenfalls vom principiellen Standpunkt aus nur der Cubikinhalt maassgebend ist, beobachten, wie für den schliesslichen Effekt es nicht gleichgiltig ist, Höhe und Grundriss beliebig mit einander zu vertauschen, wie vielmehr die Höhe so zu sagen sich wirksamer erweist als der Grundriss. Umgekehrt darf man aber auch den Querschnitt nicht gar zu beträchtlich auf Kosten der Höhe vermindern, weil mit Berücksichtigung der Ausfüllung des Thurmes ein gewisser Querschnitt für den Durchgang der Gase übrig bleiben muss, wenn der Zug nicht gehemmt sein soll. Wenn man sich also zur Regel machte, mit der aktiven Höhe der Gloverthürme nicht unter 7 Meter herabzugehen, so würde, wenn es erlaubt ist, das Resultat dieser Erwägungen in eine mathematische Form zu kleiden, der Ausdruck $G = \frac{36,5}{7} \frac{x}{140} = \frac{5,21\ x}{140}$ in Quadratmetern den lichten, aktiven Grundriss desjenigen Gloverthurmes angeben, welcher genügen würde einem Bleikammersystem, das die Röstgase von x Ctr. 48proc. Schwefelkies in 24 Stunden aufnimmt.

Nach den Berechnungen des Verf.'s, hinsichtlich deren auf die Originalabhandlung verwiesen werden muss, würde ein Gloverthurm von 7 Meter aktiver Höhe bei 140 Ctr. in 24 Stunden zu verbrauchendem Stückkies von Meggen 4,5 Quadratmeter lichten aktiven Grundriss haben müssen. Würde man in Folge einer fehlerhaften Ofenconstruktion oder der besonderen Beschaffenheit des Erzes, welches verbrannt wird, auf Röstgase von nur 6 Proc. schweflige Säure rechnen können, aber noch immer in der Lage sein, die Röstgase eben so heiss in den Gloverthurm zu entsenden wie in den vorigen Fällen, so würde offenbar die Grösse des Thurmes zunehmen müssen. Geht man wiederum von 140 Ctr. Kiesen mit 42 Proc. Schwefel aus (wovon 38 Proc. nutzbar) so ist der nutzbare Schwefel in 24 Stunden wie vorher 2660 Kilo, oder pro Minute 1,847 Kilo, welche 3,694 Kilo schweflige Säure liefern. Diese nehmen für 0° und 760 Millim. einen Raum ein von 1,3 Cubikmeter und sind, 6 Vol.-Proc. schweflige Säure in den Röstgasen angenommen, enthalten in 21,67 Cubikmeter Röstgasen. Der aktive Inhalt eines entsprechenden Gloverthurmes muss mithin betragen $21,67 \times 1,825 = 39,53$ Cubikmeter.

Der von Lunge beschriebene Thurm ist ein sehr in Anspruch genommener Apparat, und die meisten dieser Thürme werden in England ziemlich intensiv betrieben; sie stehen in der Nähe der Röstöfen, empfangen also heisse Röstgase. Die Leistung an concentrirter Säure ist dabei allerdings sehr hoch; freilich ist man aber auch leichter der Gefahr ausgesetzt, dass der Thurm Schaden nimmt; überhaupt wird er schneller abgenutzt sein, als solche Apparate, welche mit weniger heissen Gasen arbeiten. Nun gibt es eine Anzahl von Fällen, wo man die Röstgase nicht mit der grösstmöglichsten Hitze in den Gloverthurm treten lassen kann, es auch nicht will und darf. In allen diesen Fällen würde

man minder intensiv arbeitende Gloverthürme erhalten, und an einem dergleichen Thurme hat der Verf. seine Beobachtungen angestellt. Es muss ein solcher Thurm auch gerade um deswillen durchaus geeignet erscheinen zu Beobachtungen und Untersuchungen, weil er nämlich dem einen Punkte, welcher zu Zweifeln und gegen die Anwendbarkeit des Thurmes sprechenden Ansichten überhaupt Anlass geben kann, d. i. geringe Temperatur der Röstgase, durchaus entspricht.

Das Bleikammersystem, zu welchem der Thurm gehört, leistet in 24 Stunden etwa 120 Ctr. Schwefelsäure von 66° B. oder etwa 150 Ctr. von 60° B. oder etwa 190 Ctr. Kammersäure von 50° B. Es war ursprünglich beabsichtigt, Stückkiese zu verbrennen und demgemäss Stückkiesöfen zu errichten. Man änderte die Ansichten in dieser Beziehung aber nach Feststellung der Pläne und nach bereits begonnenem Bau des Ofenhauses und wollte Schwefelkiesgraupen von durchschnittlich über 5 Millim. und unter 10 Millim. Korngrösse verarbeiten. Der Verf. bediente sich zu Verbrennung dieses Materials einer Ofenconstruktion, zu welcher der Graupenofen von Walter[1]) den Anstoss gab, und welche in der Hauptsache darauf ausgeht, den ganzen Rost, der bei diesem Material nur sehr mässig hoch bedeckt sein darf, mit einem Male zu drehen und zu dechargiren, wie dies auch bei Walter der Fall ist. Da von einem Material der bezeichneten Art beträchtlich mehr Staub als von Stückkiesen zu erwarten war (auch schon wegen der feinen, immerhin wenigen, Thonpartikeln, welche den Graupen anhängen), so erschien es nicht rathsam, die Gase möglichst heiss in den Gloverthurm gehen zu lassen oder, was hier dasselbe sagen will, einen möglichst kurzen Gaskanal zwischen Oefen und Thurm anzuwenden. Man entschloss sich somit, zwischen dieselben eine Staubkammer einzuschalten. Da noch zu befürchten war, dass der Absatz des Staubes nicht vollständig genug erfolgen möchte, so entschloss man sich, die Gaskanäle unter den Bleipfannen, welche man auf die Oefen setzte, sehr hoch zu nehmen, so dass sie selbst als eine Art Staubkammer gelten können. Man hatte zwar Anfangs nicht beabsichtigt, überhaupt dergleichen Pfannen anzuwenden, ging aber doch zu denselben über in Erwägung, dass durch das Bestreben, die Röstgase möglichst von Staub befreit in den Gloverthurm treten zu lassen, die Temperatur dieser Gase eine so geringe werden möchte, dass überhaupt die Leistung des Thurmes nur sehr bescheiden ausfallen würde. In der angedeuteten Weise hat man unbeschadet des Absatzes des Staubes voraussichtlich wenigstens die erste Hitze der Gase nach Kräften ausgenutzt.

Nachdem, wie es der Verf. ausführlich beschreibt, die Verhältnisse bei den Röstöfen übersehen werden konnten, entstand zunächst die Frage, ob es möglich sein werde, mit so erheblich abgekühlten Gasen die nitrose Schwefelsäure in einem etwa anzulegenden Gloverthurm noch vollkommen zu denitriren. Man hätte sonst, im Falle der Verneinung,

---

1) Jahresbericht 1874 p. 247.

entweder auf den Gloverthurm zu verzichten oder der Vorsicht wegen zur Reserve doch einen Hilfsapparat zum Denitriren anlegen müssen. Da jedoch im vorliegenden Falle die Röstgase mit normaler Concentration und jedenfalls auch immer noch beträchtlich wärmer als mit 30 bis 35° in den Gloverthurm geführt werden konnten, so durfte mit ziemlicher Sicherheit auf eine vollkommene Denitrirung gerechnet werden. Es unterblieb also die Anlage eines Reserveapparates.

In Bezug auf die Leistung des Thurmes an concentrirter Säure gab man sich nur mässigen Erwartungen hin und richtete sich sogar derart ein, dass man den Gloverthurm eventuell nur als Vorwärmer für die in den Pfannen der Kiesöfen auf 60° fertig zu concentrirende Säure brauchen konnte; es waren vom Ablaufe des Thurmes nach diesen Pfannen gegen 0,5 Fall disponibel. Alsdann hätte man es schon als einen Vortheil betrachtet, alle für die Pfannen bestimmte Kammersäure durch den Thurm schicken zu können und sie so von etwa vorhandenen Stickstoffverbindungen zu befreien, welche in diesem Falle nicht verloren gehen konnten. Verf. war somit in der Lage, den Thurm nur zum Concentriren zu benutzen, wie Fr. Vorster[1]) vorschlägt; er konnte aber auch ferner den Thurm so arbeiten lassen, dass er, der Regel nach, selbstständig concentrirt und denitrirt und endlich, dass er denitrirte und vorwärmte.

Der Thurm steht auf einem soliden Fundamente, auf welchem 2,6 Meter über der Haussohle der Bleiboden des Thurmes liegt. Der Grundriss ist quadratisch; die vier Ecksäulen des Thurmes sind in Entfernungen von 2,3 Meter aufgestellt. Die Höhe des Thurmes vom Blei des Bodens bis zum Blei des Deckels ist 7,6 Meter und ist davon der untere Theil etwa 3,4 Meter hoch mit 1 Stein (26 Centim. stark), der übrige Theil mit $^1/_2$ Stein (13 Centim. stark) sorgfältig trocken ausgesetzt. Zwischen dem Blei und der Auskleidung der Wandungen ist aber rundum ein freier Raum von 2 Centim. Breite freigelassen. Der Bleiboden ist mit einer Schicht von Steinen derselben Sorte belegt, wie die zur Auskleidung benutzten; damit aber etwa hervorstehende kleine Ecken und Erhöhungen an den Steinen in Folge der Belastung sich nicht in den Bleiboden selbst eindrücken und ihn etwa undicht machen können, so wurde vor Herstellung der Steinlage der Bleiboden noch extra lose mit alten Bleiblechen belegt. An der Seite, wo das Gasrohr an den Thurm herankommt, fehlt unten die Auskleidung bis auf 40 Centimeter vom Bleiboden und ruht in dieser Höhe auf einer Anzahl von Zungen, die bis zur anderen Seite des Steinkleides durchlaufen und zwischen sich Kanäle lassen, in welche die Gase einzuströmen gezwungen sind. Diese Zungen tragen ein Netzwerk von Steinen, die abwechselnde Zwischenräume freilassen und die Gase gut vertheilt aufsteigen lassen. Die Füllung des Thurmes besteht aus Scherben von ausrangirten Condensationstöpfen und Rohren, welchen oben noch eine gegen 0,6 Meter hohe Schicht Koksstücke von Faustgrösse und darüber aufgesetzt ist.

1) Jahresbericht 1874 p. 255; 1875 p. 341.

Zur Auskleidung nahm Verf. scharf gebrannte Mauerziegel (Presssteine) aus der Ziegelei von Schlickmann in Herdecke bei Hagen, über welche Erfahrungen an Gloverthürmen zwar noch nicht bekannt waren, welche sich aber in anderen Fällen gegen Säure und saure Dämpfe, auch in der Wärme, als sehr widerstandsfähig gezeigt hatten. Soweit man nach einer $^3/_4$- (nun schon 2-) jährigen Erfahrung urtheilen kann, ist der Versuch mit diesen Steinen als geglückt zu betrachten. Die durch das Eintrittsrohr herangeführten Gase treten, ehe sie in die erwähnten Kanäle streichen, in einen am Thurme angebrachten Vorbau, der um 0,3 Meter von der Bleiwand ab herausspringt, und in welchem sich die Gase vor dem Eintritte in besagte Kanäle ausbreiten müssen. Es hat sich diese Anordnung, obgleich das Blei hier den Gasen, und zwar gerade den wärmsten, ausgesetzt ist, bisher zwar als dauerhaft erwiesen; indessen wäre es nach dem Verf. besser, auch für abgekühltere Gase, zunächst das ganze Eingangsrohr von Eisen mit Steinfutter nehmen und dann entweder mit Bögen, ohne Vorbau, vorgehen in der Weise, wie es von G. Lunge beschrieben ist.

Die Vertheilung der Säure nach den Einläufen wird durch zwei Reaktionsräder besorgt. Die beiden Reaktionsräder stehen an zwei Ecken der Thurmdecke und sind, wie letztere selbst, leicht zugänglich, da eine Gallerie, welche etwa 0,80 Meter unterhalb der Oberkante des Thurmes liegt, rund um denselben herumläuft[1]).

Verf. bespricht eine Einrichtung, welche nöthig ist, wenn man den Gloverthurm derartig ausschalten will, dass nicht allein keine Ofengase in denselben gehen, sondern auch keine Kammergase in den letzteren zurücktreten.

Der Verf. geht nun über zu den Ergebnissen, die der Thurm unter den verschiedenen Verhältnissen geliefert hat, unter welchen man ihn arbeiten liess. In Bezug auf die Denitrirung der nitrosen Schwefelsäure zeigte sich, dass dieselbe eine vollkommene, mit Eisenvitriol keine Reaktion zu erhalten war und die aus dem Thurme ablaufende Säure energisch den Geruch nach schwefliger Säure zeigte. Die Resultate, über welche im Folgenden berichtet wird, wurden erhalten aus der Zeit von Ende April bis Anfang Juli 1875.

1. Der Gloverthurm nur zum Concentriren verwendet. Kurze Zeit passirten die Röstgase den Gloverthurm trocken, ohne dass irgend welche Berieselung mit Säure stattfand. Als man dann oben Kammersäure eintreten liess, welche wegen sehr geminderten Zutrittes erst nach etwa 12 Stunden am Ablauf zum Vorschein kam, so zeigte das zuerst Ablaufende nahezu 65° B., was hauptsächlich durch die grosse Wärmemenge zu erklären ist, die in der unbenetzt gelassenen Füllung und

1) P. Seybel in Liesing wendet Reaktionsräder an, die nur mit einem Schenkel ausgiessen, mit dem andern an eine Glasglocke schlagen. Man hört dann schon aus ziemlicher Entfernung, ob das Rad überhaupt oder zu schnell oder zu langsam läuft; dies ist eine sehr bequeme Art der Controle.

F. B. 1876.

Auskleidung des Thurmes aufgespeichert war und eine lebhafte Wasserverdunstung bewirkte. Sehr schnell ging aber das Ablaufende in der Concentration zurück und es zeigte sich, dass der Thurm noch selbständig die Kammersäure auf 60° B. zu verstärken vermochte, selbst bis auf $60^1/_2$°, wenn man den Zulauf entsprechend verminderte. Vom zweiten Tage nach der Inbetriebsetzung an wurden die auf den Thurm gedrückten Säuremengen notirt. Die Temperaturen der in den Thurm tretenden Gase wurden während der ganzen Dauer der Versuche sehr häufig gemessen und ergaben die Grenzen von 152 und 170° C., während die ablaufende heisse Säure 96 bis 110° C. zeigte. Die Röstgase, vor dem Eintritte in den Thurm nach der Reich'schen Probe untersucht enthielten im Mittel $7^1/_2$ Volumproc. schweflige Säure; höher konnte man nicht gehen, da man sonst leicht Schwefelsublimation in den Ofen erhielt, sowohl wegen der dichten Brennschichten, welche so kleinkörniges Material liefert, als auch wegen des besonderen Verhaltens des Erzes, welches — vielleicht in seiner Eigenschaft als Speerkies — viel leichter und schneller in Brand kommt, als andere Schwefelkiese. Die Temperaturen der Säure in den Pfannen waren für die einzelnen Pfannensysteme nicht übereinstimmend, weil die beiden Oefen, welche der Staubkammer am nächsten liegen, stets etwas heisser liegen, als die übrigen. Verf. theilt unter a. ein Durchschnittsresultat für ein heissgehendes, unter b. ein solches für ein weniger heiss arbeitendes Pfannensystem mit

	Kammersäure (vorgewärmt).	1. Pfanne.	2. Pfanne.	3. Pfanne.
a.	70° C.	105° C.	128° C.	147° C.
b.	70° C.	99° C.	119° C.	138° C.

Für die Dauer von 22 Tagen ergab sich Folgendes. Es wurden auf den Thurm gehoben:

1. in 17 Tagen: 957,30 Ctr. Säure 48° Bé. entspr. 739,20 Ctr. von 60°
2. in 5 Tagen: 289,20 „ „ 51° „ „ 238,00 „ „ 60°

also in 22 Tagen: . . . . 977,20 Ctr. von 60° Säure.

Dies entspricht einer Durchschnittsleistung von
44,40 Ctr. 60° Säure in 24 Stunden.

An Wasser wurden somit verdampft:

1. in 17 Tagen 218,10 Ctr. aus 48° Kammersäure,
2. in 5 Tagen 51,00 „ „ 51° „

in 22 Tagen 269,10 Ctr. Wasser.

Dies gibt per Tag im Mittel:
12,20 Ctr. verdunstetes Wasser.

Im Einzelnen gestalten sich diese Ergebnisse

bei 48° Säure: 43,50 Ctr. 60° Schwefelsäure, 12,80 Ctr. Wasserdampf } täglich,

bei 51° Säure: 47,60 Ctr. 60° Schwefelsäure, 10,20 Ctr. Wasserdampf } täglich.

Es verhalten sich somit die täglichen Leistungen an 60° Säure für Kammersäure von 48° und 51° wie 91 : 100.

Die Menge der Röstgase 0° C. und 760 Millim. Druck war früher zu 13,33 Cubikmeter pro Minute gefunden. Am Ausgange der Gase aus dem Thurme sind davon ein Theil schwefliger Säure und Sauerstoff

durch Neubildung von Schwefelsäure verschwunden, dagegen die in Freiheit gesetzten Salpetergase hinzugetreten. Das Volumen der letzteren, auch wenn man sie als Stickoxydgas in Rechnung stellt (welches das geringste Volumgewicht hat, also auch das grösste Volumen gibt), ist im Verhältniss zum gesammten Gasvolumen so gering, dass man es hier gänzlich vernachlässigen kann. Auch das Volumen von Sauerstoff und schwefliger Säure, welche durch eine einmalige Wirkung der Stickstoffsäure ausgefällt werden, ist sehr gering, selbst unter der Annahme, dass durch Reduktion von Untersalpetersäure zu Stickoxyd 2 Atome Sauerstoff auf Ein Mal an 2 Atome schweflige Säure übertragen werden. Eine mehr als einmalige Wirkung darf man aber aus verschiedenen Gründen kaum annehmen und selbst eine dreimalige würde noch nicht ein Gasvolumen verschwinden machen, welches von Einfluss wäre auf das Resultat, welches die folgende Rechnung ergibt. Es kommen mit der nitrosen Schwefelsäure rund 70 Kilogrm. salpetrige Säure, entsprechend 85 Kilogrm. Untersalpetersäure in 24 Stunden in den Thurm, welche durch Reduktion zu Stickoxyd 29,5 Kilogrm. Sauerstoff übertragen und also 118,0 Kilogrm. schweflige Säure in Schwefelsäure verwandeln. Nun sind

29,5 Kilogr. Sauerstoff . .	= 20,62 Cubikmeter	für 0° C. und
118,0 Kilogr. schweflige Säure	= 41,25 Cubikmeter	760 Millim. Bar.
zusammen:	61,87 Cubikmeter.	

Der Ausfall ist also pro Minute:

$$\frac{61{,}87}{1440} = 0{,}043 \text{ Cubikmeter}$$

und es erübrigen somit von 13,33 Cubikmetern nur noch rund 13,3 Cubikmeter Gase. Für die Temperatur von 40° C. beim Ausgange aus dem Thurme und durch Sättigung mit Wasserdampf dehnt sich dieses Volumen aus auf

$$\frac{(273 + 40) \,.\, 13{,}30 \,.\, 760}{273 \,.\, (760 - 54{,}97)} = 16{,}4 \text{ Cubikmeter.}$$

Da 1 Cubikmeter bei 40° C. gesättigter Wasserdampf 46,4 Grm. wiegt, so würden obige 16,4 Cubikmeter Gase enthalten können

$$\frac{16{,}4 \,.\, 760 \,.\, 46{,}4}{760 + 54{,}97} = 711 \text{ Grm.}$$

gesättigten Wasserdampf. Nimmt man selbst die höchste der vorstehend gefundenen Verdampfungen, also 12,80 Ctr. = 640 Kilogrm. in 24 Stunden an, so sind pro Minute immer nur $\frac{640{,}000}{1440} = 444$ Grm. Wasserdampf disponibel und es geht mithin hieraus hervor, dass die aus dem Gloverthurm abziehenden Gase mit Wasserdampf noch nicht gesättigt sein können, sich also auch auf dem kurzen Wege nach der Kammer kein Wasser niederschlägt, sondern Alles in der Bleikammer als Wassergas ankommt, in welchem Zustande es nützlich verbraucht wird, so dass die Wasserverdampfung im Dampfkessel entsprechend ent-

lastet ist. Ob dieses Verhältniss bei heiss gehenden Gloverthürmen mit stärkerer Verdampfung auch noch Platz greift, entzieht sich der Beurtheilung, so lange man nicht die Temperatur der abziehenden Gase kennt.

Es wurde ferner approximativ der Wasserbedarf des Dampfkessels in 24 Stunden, sowie des Kohlenbedarfs per Ctr. verdampftes Wasser ermittelt. Es wurde in 24 Stunden 6 Mal gespeist und betrug der in 24 Stunden gespeiste Wasserbetrag 12,120 Pfund.

Es wurden den Kesselheizern mehrere Male 33½ Ctr. Kohlen vorgelaufen und war dieses Quantum in durchschnittlich 37 Stunden aufgebraucht. Es war somit der Bedarf in 24 Stunden 2160 Pfund Kohle oder es war zur Dampferzeugung für die Bleikammer plus Speisung mit dem Injektor nöthig 1 Pfund Kohle auf 5,6 Pfund Wasser. Man kann somit bei 10 Ctr. täglicher Wasserverdampfung des Gloverthurmes eine Ersparniss von täglich 150 Pfund Steinkohle geringerer Qualität annehmen.

2) Der Gloverthurm zum Concentriren und Denitriren benutzt. Während 35 Tagen wurden neben der nitrosen Schwefelsäure, bei 75 Ctr. von 60° B. per Tag, an Kammersäure in den Gloverthurm eingelassen:

1) von 51° B.	—	867,60 Ctr.	in 17	Tagen,
2) „ 50° „	—	476,80 „	„ 10	„
3) „ 48° „	—	397,00 „	„ 8	„

Die völlig denitrirte, mit 60° B. (kalt gemessen) ablaufende Säure hatte fast immer eine Temperatur von 100° C. und die Temperatur der eintretenden Gase schwankte in den Grenzen von 158 bis 180° C. In den Bleipfannen wurden folgende Temperaturen der Säure (Durchschnittsresultate) konstatirt

Kammersäure (vorgewärmt).	1. Pfanne.	2. Pfanne.	3. Pfanne.
a. 68° C.	100° C.	119° C.	139° C.
b. 69° C.	95° C.	115° C.	131° C.

Die Temperatur der Gase am Kopfe des Thurmes schwankte zwischen 30 und 40° C., nur zwei Mal wurden über 40° C. abgelesen. Es entsprechen

1) 867,60 Ctr.	51° Säure	— 713,90 Ctr.	60° Säure,
2) 476,80 „	50° „	— 386,20 „	60° „
3) 397,00 „	48° „	— 306,50 „	60° „
	Zusammen:	1406,60 Ctr.	60° Säure.

Mithin tägliche Leistung des Thurmes im Durchschnitt 40,60 Ctr. 60° Säure.

An Wasser ist abgedunstet:

1) aus 51° Säure:	153,70 Ctr.
2) „ 50° „ :	90,60 „
3) „ 48° „ :	90,50 „
zusammen:	334,80 Ctr. oder

9,60 Ctr. Wasser in 24 Stunden,

welche Menge in die erste Bleikammer ebenfalls vollständig als Wassergas übergetreten und daselbst zur vollen Wirkung gekommen sein muss.

Im Einzelnen ergibt sich pro Tag:

	60° Säure.		Wasserdampf.
für 51° Kammersäure:	41,90 Ctr.	—	9,00 Ctr.
„ 50° „ :	38,60 „	—	9,10 „
„ 48° „ :	38,20 „	—	11,30 „

Auf den Schwefelsäurefabriken der Hüttenwerke zu Oker am Harz hat man ebenfalls den Versuch gemacht, lediglich in den Thürmen zu concentriren. Dieselben gaben bei der Concentration mit gleichzeitiger Denitrirung 50 Ctr. 60° Schwefelsäure in 24 Stunden, dagegen bei alleiniger Concentration täglich

circa 60 Ctr. 60° Säure aus Kammersäure 48° B.
„ 70 „ 60° „ „ „ 50° „

3) Der Gloverthurm, als Denitrifikator, sowie als Vorwärmer benutzt. Ein Anstand an der Säureleitung, welche die kalte Kammersäure aus der ersten Bleikammer durch den früher erwähnten Kühler nach den Bleipfannen auf den Röstöfen führt, war Ursache, dass man den Thurm neben der Denitrirung der nitrosen Schwefelsäure auch zum Vorwärmen (und natürlich gleichzeitig zum Vor-Concentriren) der in die Bleipfannen einlaufenden schwachen Säure benutzte. Der Thurm gab hierbei das ungünstigste Resultat. Es wurde, ausser der nitrosen Schwefelsäure, soviel Kammersäure durch den Thurm laufen gelassen, als die Bleipfannen auf 60° zu verstärken vermochten. Die am Thurme ablaufende Säure zeigte durchschnittlich kaum 90° C. und hatte, kalt gemessen, eine Stärke von 56° B. Der Weg bis zum Einlaufe der vorgewärmten Säure in die Bleipfannen beträgt 10 bis 15 Meter. Die abziehenden Gase hatten Temperaturen zwischen 30 und 36° C., die eintretenden Gase solche zwischen 170 und 185° C.

Man fand an den Pfannen:

	Kammersäure (vorgewärmt).	1. Pfanne.	2. Pfanne.	3. Pfanne.
a.	83° C.	103° C.	121° C.	142° C.
b.	81° C.	99° C.	118° C.	136° C.

Es waren in 5 Tagen in den Thurm eingelaufen:

1) nitrose Schwefelsäure	375,00 Ctr.	60° B.
2) Kammersäure 50° B.: 739,00 Ctr. entspr. . . .	598,60 „	60° B.
zusammen:	973,60 Ctr.	60° Säure.

Die Leistung der Pfannen betrug in der Zeit kurz vorher täglich 115 Ctr. 60° Säure und wäre in diesen 5 Tagen wohl jedenfalls nicht höher gewesen. Unter Berücksichtigung der nitrosen Schwefelsäure ergibt sich die Extraleistung des Thurmes zu

$$973{,}60 - (375{,}00 + 5 \cdot 115) = 23{,}60 \text{ Ctr. } 60^\circ \text{ Säure},$$

oder zu 4,70 Ctr. 60° Säure in 24 Stunden.

Die am Thurme ablaufende Säure zu 56° B. genommen (und deren Gehalt an SO_3, HO zu 72 Proc. gerechnet), so entsprechen

739,00 Ctr. 50° Säure . . . 656,90 Ctr. 56° Säure,
375,00 „ 60° „ . . . 411,50 „ 56° „

Das verdampfte Wasser war also:

739,00 — 656,90 = 82,10 Ctr.
375,00 — 411,50 = minus 36,50 „
in 5 Tagen: 45,60 Ctr.

oder täglich 9,10 Ctr. Wasser. Man hätte übrigens, auch bei besserer Leistung an 60° Säure, doch davon absehen müssen, den Thurm als Vorwärmer für Pfannen zu benutzen, welche reine und klare Schwefelsäure zum Verkauf liefern sollen. Denn die aus dem Gay-Lussac-Apparate stammende nitrose Schwefelsäure, welche bei neuen Anlagen lange Zeit tief dunkelbraun bleibt und erst nach und nach lichtere Färbung annimmt, gab auch der gesammten Pfannensäure einen entschieden braunen Ton und hätte sonach auf die Dauer das Produkt nur schwierig oder mit geringerem Erlös an den Mann gebracht werden können.

4) Der Gloverthurm zum Concentriren und Denitriren benutzt, aber bei minderer Concentration der Röstgase an schwefliger Säure. Bei den bisher von dem Verf. beschriebenen Untersuchungen waren die Röstgase von normaler Concentration an schwefliger Säure von durchschnittlich $7^1/_2$ Vol. Proc. Die Temperatur dieser Gase war eine sehr mässige, jedenfalls eine solche, wie sie auch bei Verbrennung von armen Erzen, Blei- und Kupferstein den Röstgasen reichlich beiwohnt, wenn man sich mit dem Abstande des Gloverthurmes von den Röstöfen entsprechend einrichten kann.

Durch einen an dem Röstofen eingetretenen Unfall war es dem Verf. gestattet, mit Röstgasen mit einem Gehalt von nur 6 bis 5 Vol. Proc. schwefliger Säure zu arbeiten. Es ergab sich die Temperatur der in den Thurm eintretenden Gase zu 150° C. im Mittel. Die ablaufende, völlig denitrirte Säure zeigte etwa 95° C., die Temperatur der Pfannensäure sank, jedoch auch mit aus dem Grunde, weil die Kammersäure weniger vorgewärmt angewandt wurde. Es ergab sich:

Kammersäure (vorgewärmt).	1. Pfanne.	2. Pfanne.	3. Pfanne.
a. 52° C.	93° C.	110° C.	130° C.
b. 51° C.	94° C.	110° C.	127° C.

Es wurden auf den Thurm gedrückt:

349,50 Ctr. Kammersäure von 51° = 287,50 Ctr. 60°.

Mithin tägliche Leistung:

35,90 Ctr. 60° Säure.

Tägliche Verdampfung:

7,75 Ctr. Wasser.

In der zweiten Periode von 4 Tagen ergab sich Folgendes:

Gehobene Säure: 156,70 Ctr. 51°, welche 128,90 Ctr. 60° Säure entsprechen.

Also tägliche Leistung:

an 60° Säure: 32,20 Ctr.
an Wasserdampf: 6,90 Ctr.

Die Temperatur der Röstgase am Thurme war nur noch gegen 145 ° C., die Temperaturen in den dritten Pfannen 127 ° C. beziehungsweise 125 ° C. Die Denitrirung blieb vollkommen.

Die *Zusammenstellung der ökonomischen Resultate*, welche mit dem Gloverthurme zu erzielen sind, sei, sagt der Verf., nicht weiter zu betonen für solche Apparate, welche mit heissen Gasen hohe Leistung erzielen, da für diese Fälle die Nützlichkeit des Gloverthurms allgemein anerkannt ist. Er hebt blos hervor, dass die Concentration in derartigen Thürmen noch billiger ist, als in mit Abhitze erwärmten Bleipfannen. Aber auch dann bleibt der Gloverthurm werthvoll, wenn nur wenig heisse und an schwefliger Säure wenig concentrirte Gase zur Verfügung stehen. Gleichwohl dürfte er, nach der Meinung des Verf.'s, nicht überall am Platze sein und Verf. präcisirt die beiden Fälle, wo sich seine Anwendung verbietet oder doch mit Einschränkung anzunehmen ist. Die von dem Gloverthurme ausgegebene 60° Schwefelsäure ist *verunreinigt* α) durch die organischen Substanzen, welche die nitrose Schwefelsäure aus der Koksfüllung des Gay-Lussac-Apparates extrahirt hat, β) — Schwefelkiesverbrennung vorausgesetzt, durch Eisen. Die organischen Substanzen färben die Säure braun und die Färbung ist sehr dunkel, wenn man es mit einem neugefüllten Gay-Lussac und mit frischen Koks zu thun hat; lichter dagegen, wenn die Koks schon länger in diesem Apparate gedient haben. Auch ist die Färbung ohne Zweifel lichter, wenn der Gloverthurm hohe Leistung an concentrirter Säure gibt, weil alsdann die färbende Substanz in einem grösseren Volumen vertheilt ist, dunkler, wenn die Leistung gering ist. Der vom Verf. beschriebene Thurm gab anfangs fast schwarze Säure. Diese Braunfärbung verschwindet nur sehr langsam und ein englischer Fabrikant, welcher mindestens seit 1871 mit Gloverthurm arbeitet, theilte dem Verf. noch kürzlich mit, dass er immer erst nur zuweilen helle und klare Säure aus dem Thurme erhalte. Wer somit helle und klare Säure nöthig hat, der muss sie wenigstens für den Anfang nicht im Gloverthurme gewinnen wollen. Abhelfen liesse sich dieser Braunfärbung übrigens dadurch, dass man den Gay-Lussac-Apparat statt mit Koks mit einer anderen nicht färbenden Füllung versieht. Es ist dabei aber zu bemerken, dass es kaum irgend ein anderes billiges Material geben dürfte, welches sich in Hinsicht auf Porosität und Widerstandsfähigkeit gegen Säure so gut zur Ausfüllung dieser Thürme eignet, als gerade Koks. Die Porosität desselben wirkt auf Vertheilung der absorbirenden Säure zu grossen Oberflächen, auch auf langsamen Durchgang durch den Thurm hin. Würden andere Materialen zur Füllung beliebt, z. B. Scherben oder Quarz, so würde wahrscheinlich der Apparat grösser zu nehmen sein, als er für Koks genommen zu werden pflegt. Was die Verunreinigung durch Eisen anbetrifft, so fehlt dieselbe keiner rohen durch Schwefelkiesverbrennung erzeugten Schwefelsäure. Aber die Verunreinigung ist bei Anwendung eines Gloverthurmes meist stärker, als sonst. Die Eisengehalte sind selbstverständlich nach der äusseren Beschaffenheit der verbrannten

Materialien sehr verschieden und es kann selbst eine im Gloverthurme erhaltene 60° Schwefelsäure noch weniger Eisen enthalten, als eine anderweit concentrirte, welche z. B. aus Staubkies mit Gerstenhöfer'schen Oefen erzeugt ist.

Zum Schlusse seiner Arbeit bringt der Verf. noch Notizen über andere Gloverthürme, von denen wir nur die der Kupferkammerhütte bei Hettstedt berücksichtigen. Das mit Mansfelder Kupfer(roh)stein betriebene Kammersystem leistet 150 Ctr. Kammersäure von 50° B. in 24 Stunden bei Röstgasen von $5^1/_2$ Volumen-Proc. schwefliger Säure, welche aus Kilns herrühren. Der Gloverthurm steht 20 Fuss von den Oefen entfernt; der verbindende Kanal ist gut geschützt und extra überdacht. Temperatur der Eintrittsgase 140 bis 150° C., der Austrittsgase 40 bis 50° C. Der Thurm wird nicht mit zum Denitriren, sondern nur zum Concentriren und Entselenisiren der Kammersäure benutzt (da bekanntlich selenige Säure durch Einwirkung von schwefliger Säure reducirt und Selen ausgefällt wird, wozu sich der Gloverthurm vortrefflich eignet $SeO_2 + 2\,SO_2 = Se + 2\,SO_3$). Je nach der Jahreszeit bringt der Thurm, der überdem nur zum Vorconcentriren verwandt wird, 120 bis 150 Ctr. 50° Säure auf 55° B. (kalt gemessen). Lässt man ihn 60° Säure fertig stellen, so ist die tägliche Leistung nur 60 bis 75 Ctr. von 60° B. —

Behandelt Fr. Bode in der vorstehenden Arbeit in erster Linie die concentrirende Funktion des Gloverthurmes, so hat es G. Lunge[1]) in einer kürzlich veröffentlichten Abhandlung hauptsächlich mit der denitrirenden Wirkung des Gloverthurmes zu thun. Die Veranlassung zu seiner Arbeit gaben ihm die Behauptungen von Kuhlmann[2]) und von Vorster[3]), dass der Gloverthurm durchaus nicht zur Denitrirung, sondern nur zur Concentration der Kammersäure anwendbar und etwa nur mit einer von salpetriger Säure möglichst freien Schwefelsäure zu speisen sei. Kuhlmann gibt aber keine Details und bezüglich der Angaben Vorster's hat der Verf. früher[4]) gezeigt, dass sie nicht richtig seien. Die Behauptung Vorster's, dass man bei Anwendung des Gloverthurmes 40 bis 70 Proc. des angewendeten Salpeters verliere und die darin enthaltene Salpetersäure zu Stickstoff reducire, steht nicht nur im Widerspruche mit Vorster's eigenen Resultaten, sondern auch mit Bode's Erfahrungen und mit der Thatsache, dass der Gloverthurm sich als Denitrirapparat bewährt und allgemein eingeführt hat. Hat sich nun auch die Praxis über diesen Punkt ausgesprochen, so fehlt doch noch eine wissenschaftliche Untersuchung, die feststellte, ob unter ähnlichen Verhältnissen, wie sie im Gloverthurme vorkommen, ein Verlust

1) G. Lunge, Dingl. Journ. CCXXV p. 474 und 570.
2) A. W. Hofmann's Bericht über die chem. Industrie auf der Wiener Weltausstellung 1873 (Referat von R. Hasenclever über die Fabrikation der Schwefelsäure), Braunschweig 1875 Bd. I p. 174.
3) Vergl. Jahresbericht 1875 p. 341 u. f.
4) Jahresbericht 1875 p. 355 und 360.

an Salpetersäure durch eine zu weit gehende Reduktion derselben stattfinde. Zwar hat sich W. Hasenbach[1]) im Jahre 1874 die Einwirkung von schwefliger Säure auf Nitrose vorbehalten, doch kann er nicht verlangen, zumal er nach drei Jahren nichts mehr darüber veröffentlicht, dass sich ausser ihm Niemand mit einer Reaktion beschäftige, welche vor ihm wiederholt untersucht worden ist und in hunderten von Fabriken jeden Tag ausgeführt wird. Kuhlmann's Versuche kennt der Verf. nur aus Hasenclever's und dem damit identischen Beilstein'schen Berichte[2]), nach welchem es unverständlich ist, wie man Gewicht auf diese Versuche und die daraus gezogenen Schlussfolgerungen legen konnte. Er arbeitete unter Bedingungen, wie sie in der Praxis nur bei fehlerhaftem Betriebe vorkommen können, nämlich mit Stickoxyd und schwefliger Säure bei Abschluss der Luft. Es ist natürlich, dass sich hierbei die schweflige Säure auf Kosten des Sauerstoff des Stickoxydes oxydirt; Kuhlmann hätte aber seine Arbeit sich ersparen können, da R. Weber[3]) schon 1866 gezeigt, dass in den Kammern ein Sauerstoffüberschuss vorhanden sein müsse, weil Stickoxyd durch schweflige Säure bei Gegenwart von Wasser zu Stickoxydul reducirt werde und somit für den Schwefelsäureprozess verloren gehe, obwohl nicht in dem Grade, wie Pelouze[4]) es behauptet. Bei Ueberschuss von Wasser wird selbst salpetrige Säure durch schweflige Säure hier zu Stickoxydul reducirt, bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure dagegen vorwiegend nur zu Stickoxyd. Selbst Salpetersäure lässt sich durch Kochen mit wässriger schwefliger Säure theilweise zu Stickoxydul reduciren. Zu den nämlichen Resultaten gelangte auch Fremy[5]). In dieser Hinsicht seien auch Cl. Winkler's Versuche[6]) beachtenswerth.

Aus den Untersuchungen des Vorgenannten folgt die mit der Praxis im Einklang stehende Thatsache, dass Stickoxyd leicht, salpetrige Säure schwerer und Salpetersäure am schwersten durch überschüssige schweflige Säure zu Stickoxydul oder selbst Stickstoff reducirt werden, aber nur unter Bedingungen, wie sie in der Praxis nicht vorkommen sollen, nämlich bei Ueberschuss von Wasser und bei Mangel an Sauerstoff. Kuhlmann's Angaben, der, wie es scheint, mit dem Gloverthurme keine praktischen Erfahrungen gemacht, haben nun Vorster angeregt, seine Arbeit über die Wirkung der schwefligen Säure auf Nitrose auszuführen. Aus seinen Versuchen schloss er, dass grosse Mengen der Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs zu Stickstoff reducirt werde und die Grösse dieser Reduktion mit der zunehmenden Temperatur der nitrosen Schwefelsäure, resp. der schwefligen Säure zunehme. Daher

1) Jahresbericht 1874 p. 259.
2) Jahresbericht 1873 p. 236.
3) Jahresbericht 1867 p. 167.
4) Annal. de chim. et de phys. (1860) LX p. 162.
5) Compt. rend. (1870) LXX p. 61.
6) Jahresbericht 1867 p. 174.

sei der Gloverthurm nur zum Concentriren und nicht zum Denitriren zu empfehlen; die direkte Einführung der nitrosen Säure in die Kammer nach vorheriger Mischung mit Wasser sei der richtigere Weg des Denitrirens. Der Verf. ist nun auf dem Wege des Experimentes zu entgegengesetzten Resultaten gekommen. Vorster's Ergebnisse sind zum Theil schon deshalb nicht gültig, weil es sich, wie der Verf. an einer anderen Stelle nachgewiesen, einer fehlerhaften analytischen Methode bedient hatte. Wäre dies auch nicht der Fall gewesen, so geben doch die Versuchsbedingungen, unter welchen Vorster arbeitete, von vornherein kein ungetrübtes Bild der Vorgänge im Gloverthurm. Der Verf. kritisirt nun die seinerzeit von Vorster ausgeführten *sechs* Versuche (vergl. Jahresbericht 1875 p. 347 bis 352) und ventilirt die Frage, ob in der That, wie Vorster meint, diese Versuche als maassgebend für die Verluste im Gloverthurm anzusehen seien. Von den Versuchen 1 und 2 könne man absehen, denn reines schwefligsaures Gas wirkt im Gloverthurme nicht auf die Nitrose ein. Bei den Versuchen 3, 4 und 5 war die schweflige Säure mit Luft gemischt, aber nur in dem Verhältniss von 0,4 Sauerstoff auf 1 schweflige Säure, während in den stärksten Röstgasen der Pyritöfen schon mehr Sauerstoff als schweflige Säure dem Volumen nach enthalten ist. Im Versuch 6 war das Verhältniss 2 schweflige Säure auf 1 Sauerstoff, mithin ebenfalls zu wenig von letzterem. Es sei möglich, dass schon diese viel zu geringe Sauerstoffmenge im Verhältniss zur schwefligen Säure die Resultate der Versuche beeinflusst und eine Reduktion weiter als bis Stickoxyd hervorgerufen hat, während im Gloverthurme bei der mehr als doppelten Sauerstoffmenge diese Reduktion eben nicht eintritt; des Verf.'s weiter unten zu beschreibende Versuche sprechen wenigstens für die Möglichkeit, dass sich bei Sauerstoffmangel und hoher Temperatur Stickstoffoxydul bilden könne. Jedenfalls entsprechen in Bezug auf die Gasmischung Vorster's Versuche nicht den Bedingungen des Gloverthurmes. Noch weniger ist dies aber der Fall mit der Temperatur. Wie Vorster selbst angibt, verlässt die denitrirte Säure den Thurm mit einer Temperatur von 120°; Verf. hat nur ganz ausnahmsweise und bei sehr intensivem Betriebe mehr, nie aber über 130° beobachtet. Man muss aber bedenken, dass die Säure oben im Thurme mit gewöhnlicher Temperatur einströmt und sich nur allmälig erhitzt, indem der grösste Theil der ihr durch die heissen Röstgase zugeführten Wärme zur Verdampfung von Wasser benutzt wird. Es ist also die Säure während des grössten Theiles ihres absteigenden Weges im Thurme viel weniger heiss als 120° und nur ganz dicht vor dem Ausfliessen, und zwar, wenn sie schon ganz oder so gut wie ganz denitrirt ist, wird sie diese Temperatur annehmen. Vorster aber arbeitete bei Temperaturen von 135 bis 180°, welcher die Säure während der ganzen Zeit ausgesetzt war, und grade bei der höchsten Temperatur soll der Versuch „völlig maassgebend für die Verluste im Gloverthurm sein“. Dies ist also mithin sicher nicht der Fall. Auch wäre noch zu bedenken, dass möglicherweise der Druck im Innern von Vorster's Apparat, statt dessen

im Gloverthurm ein Zug stattfindet, die Art der Reaktion erheblich modificiren könnte.

Nach der vorhergegangenen Motivirung kann man schliessen, dass, selbst wenn bei den von Vorster angestellten Versuchen wirklich die von ihm gefundenen Verluste eingetreten wären, man daraus noch keineswegs berechtigt sei, ähnliche Verluste in dem unter völlig verschiedenen Bedingungen arbeitenden Gloverthurme vorauszusetzen. Es könnte immerhin der Fall sein, dass, wenn man eine Mischung von schwefliger Säure und atmosphärischer Luft anhaltend durch auf 140 bis 180° erhitzte nitrose Schwefelsäure leitet, und zwar unter dem zur Absorption der Gase nöthigen Druck, dadurch ein gewisser Theil der Stickstoffsäuren bis zu Stickoxydul oder selbst zu Stickstoff reducirt würde, während doch keine solche Reduktion im Gloverthurm einträte, in welchem viel mehr Sauerstoff vorhanden ist, in welchem ferner die Säure nie zu heiss wird, selbst nicht ganz unten im Thurme, wo sie schon denitrirt ist, und in welchem endlich kein Druck stattfindet. Jedenfalls arbeitet man auf die oben beschriebene Art in einer für die Wiedergewinnung der Stickstoffoxyde viel ungünstigeren Art als im Gloverthurme. Verf. war deshalb, als er seine Versuche anstellte, darauf gefasst, einen Verlust an Salpeter zu erleiden, allein es ergab sich kein Verlust.

Um bei seiner Untersuchung das Verhältniss zwischen schwefliger Säure und Luft in genauerer Weise zu messen, als dies möglich ist, wenn man unmittelbar mit einem Entwickelungsapparate für schweflige Säure arbeitet, schlug der Verf. den umständlicheren Weg ein, die schweflige Säure in einem etwa 0,5 Liter fassenden Quecksilbergasometer aufzufangen und durch Quecksilberdruck auszutreiben. Mit der schwefligen Säure wurde Luft gemischt. Das Verhältniss zwischen schwefliger Säure und Luft wurde so gewählt, dass man ein Gasgemenge von 7 bis 9 Proc. schwefliger Säure erhielt, wie sie die Röstgase der Pyritöfen annähernd, nur mit etwas mehr Stickstoff darstellen. Die Nitrose war in einem weiten Reagensrohre, 30 Millim. weit und 150 Millim. lang, enthalten, und zwar wurden für jede Operation 20 Cubikcentim. Nitrose verwendet. Die Gase hatten in dem Cylinder eine Schicht Nitrose von etwa 70 Millim. Höhe zu durchstreichen. Die Behandlung der aus dem Denitrirungscylinder entweichenden Gase geschah nach einem von Vorster's völlig verschiedenen Wege. Vorster hatte die ausströmenden Gase mit überschüssiger Luft gemischt und dann durch Natronlauge absorbirt, letztere nach Schluss des Versuches auf ein bestimmtes Volum gebracht und die Stickstoffverbindungen darin durch das Siewert'sche Verfahren bestimmt. Dem Verf. hatte nun seine Voruntersuchung über die Bestimmung der salpetrigen Säure (siehe weiter unten) gelehrt, dass dieses Verfahren nicht verlässlich ist, und dass die einzige bequeme und sichere Methode der Bestimmung von salpetriger Säure das Titriren mit Chamäleon ist. Man fängt mit einer Nitrose an, d. h., soweit es die Zwecke der Analyse betrifft, mit einer salpetrige Säure in Auflösung

haltenden Schwefelsäure, und man hört wieder mit einer Nitrose auf; beide werden direkt aus der Bürette angewendet und unter identischen Bedingungen durch Chamäleon oxydirt, so dass die etwaigen Ungenauigkeiten der analytischen Methode hier in genau gleicher Weise ins Spiel kommen und somit keinen Schaden thun. Dann hat man aber auch noch einen anderen sehr wichtigen Vortheil. Man gestaltet nämlich den Prozess fast ganz übereinstimmend demjenigen in der Bleikammer; in beiden Fällen beginnt man mit einer Nitrose, durch welche ein Gemenge von schwefliger Säure und Luft streicht; das Gasgemenge wird dann vor dem Austritt in die Atmosphäre wieder durch reine concentrirte Schwefelsäure geleitet und dadurch eine neue Nitrose erzeugt. Es handelt sich ja grade darum, ob, wie es Kuhlmann und Vorster behaupten, die neue Nitrose lange nicht so reich an Salpeter als die erste ist, oder ob, wie es nach der grossen Praxis von vorn herein den Anschein hat, die neue Nitrose ebenso reich als die erste werden wird. Freilich erfolgen im Grossen 3 bis 4 Proc. Verlust; aber im Kleinen musste man offenbar diese Verluste vermeiden können, soweit sie sich auf unvollkommene Absorption, auf Gehalt der Kammersäure an salpetriger Säure, auf zu starke Verdünnung in der Nähe von Dampfstrahlen etc. beziehen, und nur ein eventuell im Gloverthurm durch die Einwirkung der heissen schwefligen Säure eintretender Verlust musste im Kleinen grösser sein, wenn man dabei die Temperatur der Nitrose höher hielt als sie im Mittel im Gloverthurm ist (wo das Mittel höchstens 70 bis 80° sein kann). Um den Apparat dem Kammersystem noch ähnlicher zu machen, und den für die Wiedergewinnung der salpetrigen Säure schädlichen Ueberschuss von schwefliger Säure zu oxydiren, schaltete Verf. zunächst hinter dem Denitrirungsrohre einen grossen, 1,5 Liter fassenden Erlenmeyer'schen Kolben ein, auf dessen Boden für jeden Versuch 100 Cubikcentim. reine, mit $^1/_3$ Wasser verdünnte Schwefelsäure gegossen waren; das Gaseinführungsrohr reichte bis dicht über, aber nicht in die Säure, das Abführungsrohr schnitt dicht unter dem Stopfen ab. Dieser Kolben sollte die Bleikammer vertreten; es sollte darin das sich ja ganz langsam fortbewegende Gasgemenge Zeit haben, um die nicht ganz trockene überschüssige SO_2 durch das aus der Nitrose austretende Gas (NO, durch den Luftüberschuss sofort zu N_2O_3 und NO_2 umgewandelt) oxydiren zu lassen, und da derselbe Luftüberschuss wie im Grossen angewendet wurde, so musste eben schliesslich aus dem Kolben weder SO_2, noch NO, sondern ganz wie in einer normalen Schwefelsäurekammer nur N_2O_3 und NO_2 entweichen, natürlich gemengt mit überschüssigem Sauerstoff und allem Stickstoff. Dieses Gas passirte nun drei Mitscherlich'sche Kugelapparate; dieselben waren mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt, und mussten die salpetrigen Gase hier absorbirt werden. Dann strich das Gas noch durch einen kleinen Kolben mit 50 Cubikcentim. Wasser und einer bestimmten Menge Halbnormal-Chamäleon, um die bei zu schnellem Gastrome unabsorbirt entweichenden salpetrigen Gase zu oxydiren und zu messen, und endlich noch ein offenes Becherglas mit

verdünnter Jodkaliumstärkelösung, als Indikator des Entweichens von N_2O_3. Man könnte einwenden, dass auch etwa dahin gelangende SO_2 auf das Chamäleon einwirken und dasselbe ebenso, wie N_2O_3, consumiren würde; aber dieser Fall konnte unmöglich eintreten, da, auch wenn aus dem grossen Kolben noch unveränderte SO_2 austrat, diese doch unbedingt in den drei mit Nitrose gefüllten Kugelapparaten sich oxydiren musste. Zu Ende jeder Operation wurde noch einige Zeit Luft durch den Apparat geleitet, alsdann der Inhalt des Denitrirungscylinders in eine 100 Cubikcentim.-Flasche ausgegossen, mit Schwefelsäure gut nachgespült, mit eben solcher bis zur Marke gefüllt und gemischt und in eine Bürette mit Geissler'schem (hohlem) Glashahn gebracht, welche erst mit derselben Mischung ausgespült und dann damit gefüllt wurde. Man liess nun diese Säure in eine aus einer anderen ganz ähnlichen Bürette entnommene, auf 200 Cubikcentim. verdünnte Halbnormal-Chamäleonlösung bis zur Entfärbung derselben ausfliessen und ermittelte dann die noch vorhandene N_2O_3 nach der Gleichung

$$x = \frac{a\,b}{c}, \text{ worin}$$

x = Verhältniss von N_2O_3 in der Säure des Denitrirungscylinders,
a = angewendete Cubikcentimeter Halbnormal-Chamäleon,
b = Volum der gesammten Säure (in diesem speciellen Falle also 100 Cubikcentim.) und
c = zur Entfärbung von a verbrauchte Säure in Cubikcentimeter.

Genau nach derselben Methode wurde die angewendete Nitrose vor dem Versuche titrirt, und ebenso die in den Absorptionsapparaten neugebildete, nachdem der grosse Kolben und die Kugelapparate ausgeleert, mit reiner Schwefelsäure nachgespült und das Ganze auf 200 oder 250 Cubikcentim. gebracht worden war. Verf. glaubt auf diesem Wege ein ziemlich genaues Bild des Vorganges im Grossen erhalten zu haben, immer mit Berücksichtigung des mehrfach erwähnten Umstandes, dass der von ihm benutzte Denitrirungsapparat ungünstiger für Vermeidung von Verlusten als der Gloverthurm war. Aus den mit grösster Sorgfalt ausgeführten Versuchen, hinsichtlich deren auf die Originalarbeit verwiesen werden muss, geht unwiderleglich hervor, dass bei dem Durchleiten von schwefliger Säure, gemischt mit einem ähnlichen Ueberschusse von atmosphärischer Luft, wie in den Röstgasen von Pyritöfen, durch Nitrose die letztere in der Weise denitrirt wird, dass man sämmtliche aus ihr ausgetriebene Salpetergase durch Absorption in concentrirter Schwefelsäure wieder gewinnen kann, selbst wenn die Nitrose dabei bis auf 200° erhitzt wird. Es ist also die Annahme ausgeschlossen, dass unter diesen Umständen durch die Einwirkung der schwefligen Säure auf die Nitrose Stickoxydul oder Stickstoff entstehe. Nach der schwach gelblichen Farbe der entwickelten Dämpfe, welche ja mit einem grossen Ueberschusse ungefärbter Gase vermischt waren, zu urtheilen, scheint es, als ob das bei der Reaktion zwischen SO_2 und Nitrose entstehende NO sich im Augenblicke der Zersetzung oder sofort darauf durch den

im Ueberschuss vorhandenen Sauerstoff zu N_2O_3, aber nicht zu NO_2 oxydirt; vielleicht ist an letzterm gerade der bei des Verf.'s Versuchen unvermeidliche Ueberschuss von SO_2 schuld. Im Grossen bemerkt man auch häufig, dass z. B. die zweite und dritte Kammer eines vierkammerigen Systemes gelb (von N_2O_3), die vierte dagegen roth (von NO_2) erscheint; in der letztern ist schon sehr wenig SO_2 vorhanden, und es herrschen Salpetergase und Sauerstoff (neben Stickstoff) vor. Die Bedingungen der angestellten Versuche waren freilich insoweit nicht identisch mit derjenigen des Gloverthurmes, als, abgesehen von dem Drucke, die Temperatur der einströmenden Gase niedriger, diejenige der Nitrose viel höher als im Gloverthurme war. Bei einer Anzahl von Nebenversuchen hat Verf. das aus der Grosspraxis bekannte Verhalten bestätigen können, dass nämlich die Denitirung der Nitrose durch selbst geringe Verdünnung ganz ausserordentlich befördert wird. Dass in Folge von Schwefelsäurebildung der Procentgehalt der Röstgase an SO_2 oben im Thurme etwas niedriger als unten ist, kommt in der Praxis nicht in Betracht, da diese Abnahme nur Bruchtheile eines Procentes beträgt. Der obere Theil des Thurmes, wo Säure und Gas nur wenig warm sind, dient ganz sicher hauptsächlich als Denitrirungsapparat; der untere, wo fast denitrirte Säure mit heissem Gase zusammentrifft, als Concentrationsapparat. Nie aber kommt die Temperatur der Säure auf mehr als 120 bis höchstens 130°, und die Bedingungen sind daher in Bezug auf etwaige Verluste in Form von N_2O und Stickstoff, welche von allen Beobachtern auf zu hohe Temperaturen zurückgeführt werden, bei weitem günstiger als in des Verf.'s Apparate, in welchem die Denitrirung in gleich von vorn herein auf höhere Temperatur (bis 200°) erhitzter Säure, und ohne Verdünnung der letztern, stattfand. Wenn also schon bei des Verf.'s Versuchen, unter ungünstigern Bedingungen, in der Absorptionssäure bald einige Bruchtheile eines Procentes weniger, bald ebensoviel mehr N_2O_3 vorgefunden wurde, als aus der Nitrose ausgetrieben war, also faktisch gar kein Verlust stattfand, so muss dies bei dem Gloverthurm noch mehr der Fall sein, und wird dadurch die Erfahrung der Grosspraxis vollkommen bestätigt, wonach man bei Anwendung des Gloverthurmes nicht mehr, sondern eher noch weniger Salpeter zum Betriebe der Kammern braucht, als bei der Denitrirung durch heisses Wasser oder Dampf.

Vielfache Bemühungen des Verf.'s einen Apparat herzustellen, in welchem im Kleinen die Bedingungen des Gloverthurmes noch mehr erreicht werden könnten, als in den oben mitgetheilten Versuchen, führten zu keinem zufriedenstellenden Resultate.

Es schien dem Verf. noch von Interesse, auch die Wirkung von reiner schwefliger Säure, ohne Zumischung von Luft, auf erhitzte Nitrose zu untersuchen; denn obwohl im Grossen diese Bedingung im regelmässigen Betrieb nie eintritt, so konnte die Untersuchung doch einiges Licht werfen, einmal auf die Resultate anderer Chemiker, welche unter ähnlichen Bedingungen, also mit zu wenig oder gar keiner Luft gearbeitet hatten, zweitens auf abnorme Vorgänge im Grossen, wo ja zeitweilig und lokal

es einmal an Sauerstoff fehlen kann. Es wurden also Versuche angestellt, in denen die Zumischung von Luft zu der schwefligen Säure vor dem Einleiten in die Nitrose unterlassen wurde; dagegen wurde in die grosse Erlenmeyer'sche Flasche, welche statt der Bleikammer dienen sollte und deren Boden mit Schwefelsäure bedeckt war, durch ein in diese Säure hineinreichendes Glasrohr Luft aus einem Gasometer eingeleitet, um das aus der Nitrose entweichende NO nachträglich zu oxydiren und so seine Wiedergewinnung in der vorgelegten Schwefelsäure zu ermöglichen. Die angestellten Versuche ergaben, dass reine SO_2, bei Abwesenheit von Sauerstoff, in der Nitrose noch keine Bildung von N_2O oder Stickstoff verursacht, wenn sie auf etwa 120° erhitzt ist, dagegen allerdings, wenn sie auf 190 bis 210° erhitzt ist. Der Sauerstoffüberschuss ist also jedenfalls von grosser Wichtigkeit und stimmt dies auch völlig mit den von Cl. Winkler erhaltenen und oben angeführten Resultaten überein. Durch einen weiteren Versuch wurde noch constatirt, dass ein Ueberschuss von schwefliger Säure mit Luft gemengt, durch eine Lösung von wenig N_2O_3 in starker Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur geleitet, vollständige Denitrirung bewirkt.

Durch die oben angeführten Experimente scheint nun die Theorie der Reaktionen im Gloverthurm hinreichend aufgeklärt zu sein, sie erweisen, dass selbst unter ungünstigern Umständen, als sie dort herrschen, die salpetrigen Verbindungen in solcher Form ausgetrieben werden, dass sie, bei Anwesenheit einer genügenden Menge von Sauerstoff, vollständig wieder von Schwefelsäure absorbirt werden; es kann also weder Stickoxydul noch Stickstoff aus ihnen entstanden sein. Dieses Resultat widerspricht auch keineswegs denjenigen der frühern oben angeführten Beobachter (abgesehen von den als irrig erwiesenen Vorster's); denn Pelouze, R. Weber und später Kuhlmann arbeiteten mit Gemischen von schwefliger Säure und Stickoxyd, R. Weber und später Fremy mit solchen von salpetriger und schwefliger Säure ohne freien Sauerstoff; Cl. Winkler, welcher mit solchem arbeitete, sagt nichts von einer Reduktion zu Stickoxydul.

Es erschien dem Verf. endlich von Interesse, auch die Reaktionen der Gase auf einander zu studiren und die Beobachtungen der Vorgänger darüber zu erweitern. Dass Stickoxyd durch schweflige Säure bis zu Stickoxydul reducirt werde, ist durch Pelouze und R. Weber so sicher festgestellt worden und ist auch so leicht erklärlich, dass eine Wiederholung dieser Versuche unnöthig schien; diejenigen von Kuhlmann, soweit man sie aus seiner fragmentarischen Beschreibung verstehen kann, bieten auch nichts neues; denn dass z. B. bei Gegenwart von Platinschwamm eine Reduktion bis zu Stickstoff eintritt, ist im vorliegenden Falle nicht von Interesse, weil eben weder der Gloverthurm noch die Schwefelsäurekammern mit Platinschwamm gefüllt sind. Verf. fing also gleich mit der Einwirkung von schwefliger Säure (aus Kupfer und Schwefelsäure) auf salpetrige Säure (aus Stärke und Salpetersäure; auf eine

kleine Beimischung von Untersalpetersäure konnte es hier nicht ankommen) an, welche beide durch Wasser gewaschen, absichtlich in feuchtem Zustande zusammengebracht, durch ein Porzellanrohr geführt und schliesslich durch Natronlauge und durch concentrirte Eisenvitriollösung geleitet wurden; dabei wurde ein grosser Ueberschuss von schwefliger Säure angewendet. Schon in der Kälte blieb nach der Absorption durch Natronlauge und Eisenvitriol und möglichstem Austreiben der Luft aus dem Apparate ein permanentes Gas, welches einen glimmenden Span lebhaft entflammte, also nur grösstentheils oder ganz Stickoxydul sein konnte. Beim Erhitzen bildete sich noch mehr Gas, beim Glühen fast das Doppelte. Ob etwas Stickstoff dabei entstand, konnte bei der geringen Gasmenge nicht mit Sicherheit ermittelt werden. Bis dahin war durch diese Versuche durchaus nichts Neues festgestellt worden, was nicht R. Weber und Fremy schon beobachtet hätten; es kam aber jetzt darauf an, ob auch in Gegenwart von überschüssigem Sauerstoff, welcher das bei der Einwirkung von SO_2 auf N_2O_3 entstehende NO schon im Entstehungsmomente höher oxydiren musste, zu gleicher Zeit eine Reduktion des NO einträte; denn ein solcher Ueberschuss von Sauerstoff ist ja im Gloverthurme und in den Schwefelsäurekammern vorhanden. Aus des Verf.'s Versuchen lässt sich der Schluss ziehen, dass bei Gegenwart von überschüssigem Sauerstoff die schweflige Säure aus salpetriger Säure kein Stickoxydul und noch viel weniger Stickstoff bildet.

Bei der grossen Wichtigkeit, welche der Gloverthurm für die Schwefelsäurefabrikation bereits erlangt hat, bringt der Verf. am Schluss seiner lehrreichen Arbeit *geschichtliche Notizen* über das Entstehen desselben hauptsächlich nach einem Briefe des Erfinders, John Glover, aus Wallsend bei Newcastle-on-Tyne. Derselbe war früher Direktor der chemischen Fabrik zu Washington bei Durham und baute daselbst den ersten Denitrirungsthurm nach seinem Systeme im Jahre 1859. Dieser Thurm war ganz aus feuerfesten Ziegeln gebaut und mit einer Füllung von *half-thicks* (Ziegeln von nur 30 Millim. Dicke) versehen; derselbe konnte zwar, wie man jetzt schon von vornherein schliessen würde, der Säure nicht auf die Länge widerstehen, hielt aber doch $1^1/_2$ Jahre aus, und wurde durch seine Funktion der Beweis vollständig geliefert, dass das von Glover aufgestellte Princip der gleichzeitigen Denitrirung und Concentration durch die heissen Röstgase ohne Dampf etc. richtig sei. Es wurde daher im Winter 1860/61 ein neuer Thurm aus Blei gebaut; jedoch noch vor seiner Inbetriebsetzung verliess Glover Washington, um an der Neugründung einer Sodafabrik zu Wallsend am Ufer des Tyne Theil zu nehmen, deren Erbauer und Direktor er wurde. Dort wurde also 1861 ein bleierner Thurm gebaut und bis 1864 betrieben. Nach den mit diesem Thurme gesammelten Erfahrungen erbaute nun Glover 1864 einen neuen Thurm, welcher in allen wesentlichen Stücken derselbe Apparat war, wie er heute noch überall ausgeführt wird. Ein Patent hatte Glover

auf den Apparat nicht genommen — vermuthlich wohl, weil er dessen Tragweite anfangs selbst nicht in vollem Maasse erkannte. Es ist aber mit höchster Anerkennung zu constatiren, dass Glover, wie es wohl wenig Andere gethan haben würden, seinen Apparat trotzdem jedem Besucher seiner Fabrik mit grösster Bereitwilligkeit und völliger Uneigennützigkeit zeigte und in allen Details erläuterte. Schon 1862 oder 1863 erbaute Glover's unmittelbarer Nachbar Allen einen Thurm in seiner Sodafabrik, nachdem er die guten Resultate desselben in Glover's Fabrik gesehen hatte. Um 1864 liess die *„Jarrow Chemical Company"* sich Pläne von Glover liefern und erbaute Thürme nach seinem System in ihren Fabriken zu South-Shields und Friars Goose; später folgten ihnen Gaskell und Deacon in Widnes, Prentice in Stowmarket, Bealey in Ratcliffe bei Manchester u. A. Um 1869, als Verf. ihn erbaute, war Glover's Thurm schon in den meisten Schwefelsäure-Distrikten Englands ein bekannter Apparat, wurde aber am Tyne-Flusse bedeutend mehr als in Lancashire gefunden; 1870 gelangte er nach London (zu Farmer, Hall und Comp., später 1873 in Schröder's grosse Superphosphatfabrik in Victoria-Docks). Bis 1871 war trotzdem über diesen Apparat selbst in England noch nichts publicirt worden, und der Verf. hat das grosse Verdienst den Gloverthurm zuerst (im Jahre 1871)[1]) beschrieben und in Deutschland bekannt gemacht zu haben. Seitdem ist der Thurm selbst von den wenigen grössern Fabriken Englands, welche sich anfangs gegen ihn gesträubt hatten (z. B. Allhusen's), eingeführt worden und nur unter den kleinen Fabriken finden sich noch solche, welche ihn nicht besitzen. Seine Verbreitung in Deutschland, Belgien etc. datirt erst von den letzten Jahren.

Fr. Bode[2]) gibt eine kurze Notiz über den Ersatz für Salpeter oder Salpetersäure in der Schwefelsäurefabrikation. Neben der Verwendung der in den Anilinfabriken übrig bleibenden, mit Stickstoffverbindungen beladenen starken Schwefelsäure findet auch die Benutzung der Rückstandssäure von der Nitroglycerinfabrikation, die ebenfalls jene Verbindungen reichlich enthält, schon seit Jahren statt. Die Regeneration der Stickstoffverbindungen kann ebensowohl im Gloverthurme, wie in der Kochtrommel erfolgen. An anderen Orten treibt man jedoch aus dieser rückständigen Schwefelsäure auch die Stickstoffverbindungen thunlichst ab und erzeugt dabei eine schwache Salpetersäure, welche in die Vorlagen bei der Salpetersäurefabrikation mittelst Chilisalpeter und Schwefelsäure vorgeschlagen wird. Die immer noch etwas nitros übrigbleibende Schwefelsäure wird zum Aufschliessen von Phosphaten verwendet und das erzielte Produkt als „Nitril-Superphosphat" in den Handel gebracht. Leider dürfte beim Aufschliessen ein Theil der Stickstoffverbindungen verloren gehen. —

1) Jahresbericht 1871 p. 221.
2) Fr. Bode, Dingl. Journ. CCXXV p. 278.

A. de Hemptinne[1]) hat sein früher beschriebenes Verfahren der Schwefelsäurefabrikation[2]) verändert und nach seiner Meinung auch verbessert. Das Wesentliche des neuen Verfahrens (das im Jahre 1876 in Philadelphia als Ausstellungsobjekt figurirte) geben wir nach der kritischen Beschreibung Fr. Bode's[3]). Zunächst ist der Schlot *D*, welcher sich inmitten der Kiesöfen *A* erhebt (vergleiche die Figuren 50 und 51, Jahresbericht 1875 pag. 321), zum bessern Absatz des aus den Oefen mit kommenden Staubes von zwei concentrischen Kammern aus Mauerwerk umgeben worden, welche früher als *BB* nur bis zur Höhe der Oefen empor reichten. Die Decke derselben ist dann durch die mit Field'schen Röhren ausgestattete Schale *E* gebildet, welche früher über dem Schlot *D* angebracht war und zum Concentriren der Säure auf nicht über 61° B. dienen soll. Die von Bode bereits früher für bedenklich gehaltene Bedeckung dieser Field-Schale hat de Hemptinne nunmehr beseitigt, um den gesammten Röhrencomplex besser übersehen und eintretende Anstände sofort ausbessern zu können. Die Denitrirung der Säure in dieser Schale, welcher zuliebe jene Bedeckung angebracht war, ist somit aufgegeben.

Bei der jetzigen Einrichtung kann man allerdings die einzelnen Rohre übersehen; man kann auch, wie der Verf. angibt, die einzelnen Rohre auf ihre Dichtigkeit prüfen, indem man die Säure aus der Schale *E* bis grade zur Oberkante des weitern Theiles der Field-Elemente entfernt und nunmehr nachsieht, wo ein Sinken des Säurespiegels in den Röhren eine Undichtigkeit anzeigt. Aber eine lästige Arbeit bleibt diese Art der Prüfung unbedingt, um so lästiger, je häufiger man sie anstellt; um so unsicherer, je seltener man dies thut, weil von der letzten Prüfung her alsdann schon geraume Zeit hindurch durch undichte Stellen im Blei oder in der Löthung Säure auf den Boden der Staubkammer *B* niedergetropft sein kann. Nicht um den Säureverlust wäre es zu thun, der hierbei eintritt, sondern um die verderbliche Wirkung der Säure auf das Mauerwerk, welches aus einander getrieben und von dem unterliegenden Boden gehoben wird. In der Anwendung einer solchen Field-Schale, die gegebenen Falls nach unten der Säure ungehindert freien Abgang gestattet, findet Bode eine stete Quelle der Beunruhigung des Betriebleiters. Die bei der Prüfung sich undicht zeigenden Rohre sollen geopfert und mit einem dicken, mit Gewinde versehenen Bleistöpsel verkeilt werden. Schon ungern würde B. sich aus dem eben angeführten Grunde auf einen solchen Stöpsel verlassen. Aber wenn man noch allenfalls die Dichtigkeit der Rohre probiren kann, so ist damit noch nicht gesagt, wie man die Dichtigkeit des Stopfens ermittelt. Verf.

---

1) A. de Hemptinne, Fabrication de l'acide sulfurique, Bruxelles 1877, G. Mayolez (Extrait du Bulletin du Musée de l'industrie de Belgique, Livraison de Mars 1877; bei der Redaktion des Jahresberichts eingelaufen am 5. Mai 1877).

2) Jahresbericht 1875 p. 319.

3) Fr. Bode, Dingl. Journ. CCXXIV p. 298.

hat sich an einem Versuchsapparate mit 10 Röhren von 10 Centim. Durchmesser und 2 Meter Länge, in welchem der Säurestand durch einen Ueberlauf bei 20 Centim. gehalten wurde, überzeugt, dass die Concentration schnell, ohne Stösse und ohne Ablagerung von Bleisulfat am Boden der weitern Rohre erfolgt. Mit Hülfe kleiner Stückchen Blattgold wurde auch eine lebhafte Circulation der Säure in den Röhren nachgewiesen, so dass also Bode's frühere Befürchtungen wegen mangelhafter Circulation nicht zutreffen. Um der circulirenden Säure an der obern Oeffnung der Rohre keine Hindernisse zu bereiten, endigen die innern Rohre oberhalb des Schalenbodens trichterartig, wie man Aehnliches auch bei den Röhren der Field'schen Kessel hat.

Der früher angeführte Injektor scheint von de Hemptinne aufgegeben zu sein; es wird wenigstens jetzt ein neuer Apparat dieser Gattung beschrieben (Fig. 2). Er besteht aus einer runden Büchse von Hartblei, die aus zwei durch Bolzen verbundenen Theilen zusammengesetzt ist. Der obere Theil enthält die Platindüse, der untere ein kleines, durch Schraube oder Gummistopfen verschlossenes Loch, so dass man die Büchse entleeren kann. Die conische Aufnahmedüse ist mit Platin überzogen. Dieser Injektor soll zur Denitrirung der Kammersäure und der nitrosen Schwefelsäure des Gay-Lussac-Thurmes dienen, ausserdem die erste auf einen passenden Grad bringen *(ramener à un degré favorable, l'acide des chambres et celui de la cascade de* Gay-Lussac). Er aspirirt zu diesem Behufe durch das mit einem regulirenden Thonhahn versehene Rohr O_3 schweflige Säure und drückt sie mit der aus O_2 zutretenden Säure durch das Rohr O_1 in eine cylindrische Trommel T, die mit Kieselsteinen oder Topfscherben angefüllt ist. Es ist diese Trommel zwischen dem Injektor O und dem Gefässe N (vergl. die frühern Zeichnungen) eingeschaltet, und es hat sonach die Säure die Trommelfüllung zuvor zu passiren, bevor sie nach N und von da weiter zu den die Kammern mit ihren Bombonnes berieselnden Reaktionsrädern R gelangt. Die Trommel wie das zuführende Rohr O_1 sind von dickem Blei; erstere ist ausserdem mit Flacheisenbändern umgürtet und hat bei 40 Centim. Durchmesser 2 Meter Höhe und innen eine Auskleidung von Thonrohren. Die Einführung dieser ganzen Vorrichtung scheint anzudeuten, dass de Hemptinne dem früher von Bode ausgesprochenen Zweifel beipflichtet, ob nämlich die Denitrirung der Säure in der Schale E durch blosses Bestreichenlassen mit schwefliger Säure hinreichend erfolgen könne. Bode deutete auch schon damals zur Herbeiführung einer wirksamen Denitrirung eine Kolonne zwischen dem Gefäss N und der Schale E an, hat sich dieselbe aber doch anders gedacht, als sie im Vorstehenden angegeben ist. Er meint, dass es keinen grössern Dampfverbrauch bedingt, wenn man die Säure von oben herab freiwillig über die Kieselsteine rieseln und die schweflige Säure umgekehrt von unten nach oben steigen, nöthigenfalls durch einen Dampfstrahl ausserhalb der Trommel ansaugen lässt. In der Wirkung wird nichts zu wünschen

übrig bleiben, falls man dafür sorgt, dass das Zuführungsrohr für die schweflige Säure nur weit genug genommen wird.

In Bezug auf die Bleikammern bemerkt der Verf., dass seine Versuche, die Grösse derselben zu reduciren, bis März 1866 zurückreichen. Er hatte damals in einer kleinen Kammer von 13 Cubikcentim. Inhalt mit 60 Bombonnes (von Steinzeug, 50 Centim. Durchmesser) und 670 kleinen Kugeln (von 15 Centim. Durchmesser und mit Löchern durchbohrt) 110 Kilo Schwefelsäure in 24 Stunden erhalten. Die Bombonnes wurden mit nitroser Schwefelsäure berieselt. Es werden sodann die in Fig. 3 und 4 dargestellten Reaktionsräder, die in Platin, Krystallglas oder Porzellan ausgeführt sind, beschrieben, und welchen die Säure unter einem Druck von 3 bis 4 Atmosphären durch das Steigrohr O_1 des Injektors zugeführt wird. Oberhalb der Einmündung liegt ein Siebboden, welcher Unreinigkeiten der Säure von den Ausgussspitzen fern hält.

Fig. 2.

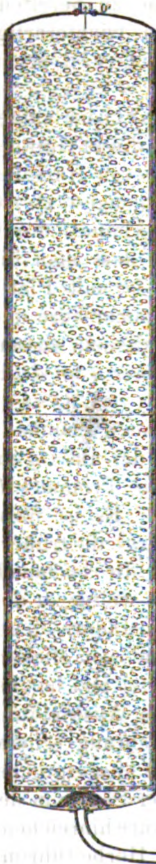


Fig. 3.

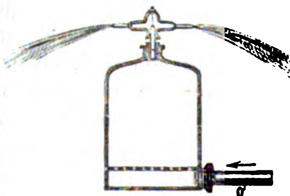
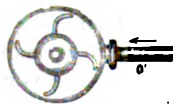
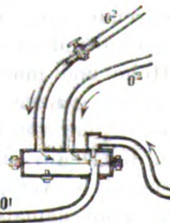


Fig. 4.





In Bezug auf die von Bode früher ebenfalls näher berührte Frage der Zulassung von Wasserdampf bemerkt die neue Arbeit de Hemptinne's, dass die Dampfrohre, welche sich in den Uebergangsröhren zwischen den drei Kammern befinden, nur bei der Inbetriebsetzung sowie bei strengem Winter benutzt werden. Sonst komme es zuweilen sogar vor, dass man gegen die vom Processe selbst erzeugte Wärme Maassregeln ergreifen müsse. Wegen der Abkühlung sind auch nur die Stiele des Kammergerüstes von starkem Holz und diese mit eisernen Riegeln in Abständen von 0,5 Meter verbunden, damit das Blei hinreichend widerständig bleibt gegen den innern Druck der Bombonnes.

Ferner ordnet Verf. in der Mitte der in jeder Kammer vorhandenen Ausfüllung vier Zugschornsteine aus Bleiröhren an, die einen lebhaft kühlenden Luftwechsel erzeugen. Diese Kamine geben gleichzeitig Condensationsoberfläche ab, deren Wirksamkeit Jules Leirens, Besitzer einer chemischen Fabrik zu Gent seit 1865 an seinen Bleikammern erkannt hat. Eine dieser Kammern ist mit drei Scheidewänden versehen, die aus oben und unten offenen Röhren bestehen, welche am Boden und an der Decke verlöthet sind. Man hat constatirt, dass jede Röhre an ihrem äussern Umfange in 24 Stunden 1 Liter Säure von 50 bis 52° B. condensirte. Bode hat bereits in seiner frühern Besprechung einige Thatsachen angeführt, welche gegen die Ansicht sprechen, dass die Schwefelsäurebildung wesentlich von reichlich vorhandenen Oberflächen abhänge, und welche vielmehr bestätigen, dass der Verlauf des Processes zum allergrössten Theile abhängt entweder von dem Kammervolum oder von der Geschwindigkeit der Gase in den Kammern oder von der Zeitdauer, welche den Gasen in den Kammern vergönnt ist — hierbei stets gleiche Gasstärken und gleichen Aufwand von Salpetergasen vorausgesetzt. Findet de Hemptinne, dass die durch seine Bombonnes-Kammern gehenden kühlenden Zugrohre eine vermehrte Produktion der Kammer herbeiführen, so ist Bode zwar vollkommen in der Lage, die Thatsache anzuerkennen, aber keineswegs geneigt, sie auf Rechnung der Condensationsoberfläche, sondern vielmehr der Abkühlung und Contraktion des Gasvolums zu setzen, welches damit eine längere Zeit hindurch in den Kammern zu verweilen befähigt ist, oder aber die Zufuhr eines vermehrten Gasquantums (und das heisst eben vermehrte Produktion) gestattet. Das Gleiche gilt für den Fall Leirens. Die Angaben von 1 Liter Condensation an Kammersäure pro Rohr und 24 Stunden kann doch nur einen Sinn haben, wenn damit eine Mehrproduktion in Hinsicht auf dieselbe Kammer gemeint ist, bevor sie die Luftkühlrohre hatte. Nun ist Bode auch hier weit entfernt, die Thatsache der Mehrproduktion zu bezweifeln; wohl aber schreibt er dieselbe auch in diesem Falle nicht der vermehrten Oberfläche, sondern der Abkühlung und Verminderung des Gasvolums zu. Man kann übrigens auch nach der gemachten Angabe noch gar nicht beurtheilen, welches Verhältniss dieses eine Liter pro Rohr im Verhältniss zur täglichen Leistung eigentlich darstellt, und es ist nicht zweifelhaft, dass wenn man durch diese Kühlrohre statt Luft (besonders im Sommer) kaltes Wasser strömen liesse, der Effekt bei gleicher Oberfläche der Rohre noch viel erheblicher sein würde. Die vom Verf. über den Gay-Lussac-Thurm gegebenen Notizen befremden in sofern, als die Säure durch Reaktionsräder vertheilt wird, die mit Schaukeltrögen alternirend gespeist werden. Man wird den Einlauf in diese letztern auf irgend eine Art — mit Hahn, Ventil, Quetschhahn oder in die Höhe gebogenem Rohre — reguliren müssen. Dann aber entsteht die Frage, warum man nicht sofort in die Reaktionsräder einlaufen lässt und erst noch Schaukeltröge dazwischen schaltet.

Zum Schluss glaubt Bode, dass de Hemptinne seine Erfindung am besten empfehlen würde, wenn er Aufschluss über die folgenden Fragen geben wollte: 1) Welche Menge erstes Hydrat (H_2SO_4) wird in 10 Cubikm. Kammerraum in 24 Stunden erzeugt? 2) Welche Menge wasserfreie Salpetersäure wird pro 100 Kilo erstes Hydrat gebraucht? 3) Wie viel erstes Hydrat erhält man aus 100 Schwefelkies und wie viel Schwefel enthält der Schwefelkies und der Abbrand? 4) Wie viel erstes Hydrat geben 10 Cubikm. Kammerraum pro Jahr? Erst nach genauer Beantwortung dieser Fragen wird man sich ein Bild machen können von dem Werthe des neuen Verfahrens. —

Gelegentlich eines Referates über Charles T. Kingzett's „Geschichte, Produkte und Processe der Sodaindustrie" commentirt H. Lunge[1]) einige Notizen daraus, die sich auf die Schwefelsäurefabrikation beziehen. So beschreibt der Verf. u. a. die Verbrennung des Pyritschlieches und führt an, dass die auch von Lunge[2]) beschriebene und besonders empfohlene Methode die allgemein übliche in England sei, nämlich den Schliech mit Wasser fein zu mahlen und in dünnen Schichten auf den Oefen zu trocknen, wobei durch Entstehung von etwas basischem Eisensulfat die Masse so sehr zusammenbäckt, dass man sie dann in gewöhnlichen Oefen (Kilns) brennen kann. Er hätte freilich anführen sollen, dass diese Methode nur dann zum Ziele führt, wenn der Pyrit fein gemahlen wird und zwar gleich mit dem Wasser zusammen wie Mörtel. Auch nach den aus neuester Zeit vorliegenden Nachrichten wäre jetzt diese Methode in England noch allgemeiner üblich als zur Zeit, wo Lunge darüber berichtet; sie ist z. B. auch in der grossen Fabrik im Gange, welche damals drei Mac-Dongall'sche Apparate aufgestellt hatte. Verf. konnte nichts darüber vernehmen, ob die jetzt auf dem Continent in verschiedenen Aufstellungen so vielfach üblichen Malétras'schen Oefen schon in England eingeführt werden. Kingzett führt sie nicht einmal mit Namen auf. Wohl aber führt er an, dass man bei Anwendung von Schliech 1 bis 2 Proc. Schwefel mehr in den Rückständen verliere als bei Stückkies; bekanntlich ist das Verhältniss bei Malétras'schen Oefen grade umgekehrt. Die Ziffer, welche Kingzett für den Schwefelgehalt der Stückkiesabbrände gibt, nämlich 2 bis 4 Proc., werde übrigens nur in den allerbest geleiteten Fabriken erreicht und sei als eine solche zu bezeichnen, welche zwar bei rationellem Betrieb sicher nicht überschritten werden sollte, aber thatsächlich in den meisten englischen Fabriken weit überschritten wird. Nach Kingzett wären ferner in England die Platinretorten für Concentration der Schwefelsäure wieder fast allgemein durch Glasretorten ersetzt worden. Lunge's Beobachtungen widerspiechen dem. Allerdings finden sich an vielen Orten Glasretorten, sogar bisweilen zu gleicher Zeit mit Platinretorten, aber, kann man wirkliche 66grädige Säure darin

1) G. Lunge, Dingl. Journ. CCXXIV p. 195.
2) Jahresbericht 1875 p. 311.

nicht mit Vortheil herstellen und bringt es nur auf 65° B., vermuthlich weil der Bruch mit den davon unzertrennlichen grossen Uebelständen gar zu gross wird, wenn man in Glasretorten volle 66° B. erreichen will. Will man 66° B. haben, so nimmt man eben auch in England dazu Platinretorten. Uebrigens haben auch Faure und Kessler's Schalen-Concentrationsapparate in England schon festen Fuss gefasst und würden vermuthlich noch viel mehr angewendet werden, wenn ihrer Verbreitung nicht eine hohe Patentgebühr entgegenstände.

Der in der deutschen Literatur zuerst im Jahre 1874 von Fr. Bode[1]) beschriebene Plattenofen (in Frankreich von L. Malétras in Rouen eingeführt und seit einigen Jahren mit dem Namen Malétras-Ofen bezeichnet) scheint sich immer mehr einzubürgern und in mehrfachen Abänderungen vortrefflich zu bewähren[2]).

Burnard[3]) macht (nach einem engl. Patente vom 14. August 1875) den (eigenthümlichen) Vorschlag, um die zu weit gehende Reduktion der Salpetersäure in den Bleikammern zu verhüten, den erforderlichen Natronsalpeter in Lösung mittelst Wasserdampf direkt in die Bleikammern einzuspritzen.

Die Meinungsverschiedenheiten in Bezug auf die Priorität der Construktion der neuen Platinapparate zwischen der Firma Johnson, Matthey und Co. einerseits und der Firma Faure und Kessler andererseits[4]) sind immer noch nicht ausgeglichen, wie aus einem Rundschreiben der Firma Desmoutis, Quennessen und Lebrun[5]) in Paris und zwei Circularschreiben der Firma Faure und Kessler[6]) zu entnehmen ist. M. Prentice[7]) (in Stowmarket) liess sich (in England) zwei Verbesserungen in der Schwefelsäurefabrikation patentiren. Die *eine* besteht darin, dass man den Boden der Concentrirgefässe canelliren soll[8]), die *andere*, dass man die dem Feuer ausgesetzte Seite der Platingefässe auf galvanischem Wege mit Kupfer überzieht. Lichtenberger[9]) beschreibt einen eisernen Apparat zur Concentration von Schwefelsäure auf 66° B. Der Apparat mit gusseisernem Kessel, worüber Bleihelm und Wasserkühlung, arbeitet periodisch. F. Bode[10]) gibt zu, dass der Apparat billig in der Anschaffung ist, nicht aber billig in Bezug auf Betrieb sein werde.

---

1) Vergl. Jahresbericht 1874 p. 245.
2) Zeitschrift für das chem. Grossgewerbe I p. 76; II p. 30 und 31.
3) Burnard, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 724; Dingl. Journ. CCXXIV p. 558.
4) Vergl. Jahresbericht 1876 p. 321 und 325.
5) Circular vom 25. Februar 1877.
6) Circulare vom 11. Februar und 25. März 1877.
7) M. Prentice, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 1170.
8) Vergl. Jahresbericht 1876 p. 320.
9) Lichtenberger, Allgem. Chemikerzeit. 1877 p. 141.
10) Fr. Bode, Dingl. Journ. CCXXV p. 312.

James Mactear[1]) erörtert die Controle des Verlustes an schwefligsaurem Gase in der Schwefelsäurefabrikation. Vogt[2]) nahm (für Frankreich) ein Brevet auf ein Verfahren der Schwefelsäurefabrikation. Anstatt die zur späteren Umwandelung der schwefligen Säure in Schwefelsäure erforderliche Luftmenge in die Pyritöfen treten zu lassen, führt man dieselbe direkt in die Bleikammer mit Hülfe eines Dampfstrahlgebläses ein. Zu dem Ende ist in der Wand der Bleikammer eine trichterförmige Vorrichtung angebracht, die in dem Brevet näher beschrieben ist. G. Krause[3]) gab eine Schilderung der Schwefelsäurefabrikation in Oker (Harz).

Fr. König[4]) will die durch Verbrennen von Schwefelkohlenstoff sich bildende schweflige Säure zu Desinfectionszwecken (siehe *Lampen*) verwenden. Ueber die hydro- oder unterschweflige Säure (*acide hydrosulfureux*), die 1873 von P. Schützenberger[5]) entdeckt wurde und deren Natronsalz zur Herstellung einer Indigküpe[6]) Anwendung findet, ist von Berthelot[7]) einer ausführlichen (namentlich in thermischer Richtung sich bewegenden) Untersuchung unterworfen worden. (Siehe unter *Sodafabrikation* „unterschwefligsaures Natron.“)

Die Verwerthung des Schwefelwasserstoffs sucht Weldon (nach einem Referat von G. Lunge)[8]) durch Zersetzen desselben mit schwefliger Säure zu erreichen. Leite man gasförmigen Schwefelwasserstoff in eine wässerige Lösung von schwefliger Säure, so bilde sich keine Pentathionsäure, wie bei dem umgekehrten Verfahren; auch auf die bewährte Absorption der Schwefelwasserstoffe durch Raseneisenerz macht er aufmerksam. Kingzett (ebenfalls nach G. Lunge's Bericht)[9]) fand, dass Schwefelwasserstoff bei hoher Temperatur Chlornatrium zum Theil in Schwefelnatrium verwandele und Salzsäure fortgehe[10]).

Schwefelkohlenstoff.

Auf dem Schwefelwerke zu Swoszowice bei Krakau (wo man, wie Seite 231 angegeben, den Schwefel aus schwefelhaltigem Mergel

1) James Mactear, Chemic. News 1877 XXXVI Nr. 923 p. 49.
2) Vogt, Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVIII Nr. 1 p. 43.
3) G. Krause, Berg- und hüttenm. Zeit. 1876 Nr. 35 p. 104; Chem. Centralbl. 1876 p. 671.
4) Fr. König, Der Weinbau 1877 III Nr. 8 p. 117.
5) Jahresbericht 1873 p. 825.
6) Jahresbericht 1874 p. 891.
7) Berthelot, Annal. de chim. et de phys. 1877 Tome X Mars p. 389.
8) Dingl. Journ. CCXXIV p. 319.
9) Dingl. Journ. CCXXIV p. 319.
10) Barock ist Kingzett's Vorschlag den Schwefelwasserstoff zu verwerthen durch Anwendung von Alloxan, welches dadurch in Alloxantin und Schwefel übergeht. Das Alloxantin wird durch Salpetersäure wieder in Alloxan zurückgeführt. Vergl. Dingl. Journ. CCXXIV p. 320.

durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff gewinnt) stellt man mit den gegenwärtigen (von Cl. Winkler getroffenen) Einrichtungen 25,000 Kilogrm. Schwefelkohlenstoff per Monat dar [1]).

Die Anwendung des Schwefelkohlenstoffes gegen die Reblaus [2]) ist immer noch Gegenstand zahlreicher Notizen französischer Chemiker. So empfiehlt S. Laureau [3]) den Schwefelkohlenstoff von Kohlenpulver absorbiren zu lassen, das Gemenge, um der Verflüchtigung des Schwefelkohlenstoffs vorzubeugen, unter Wasser aufzubewahren und in den Monaten März oder April zur Anwendung zu bringen. G. Fournet [4]) mischt den Schwefelkohlenstoff mit schwerem Theeröl oder Kohlentheer und dann mit Asche, Erde oder Gyps.

C. Vincent [5]) schlägt vor, die Sulfocarbonate in der Weise darzustellen, dass man Kaliumsulfat mit Schwefelbarium zersetzt (wobei Barytweiss als Nebenprodukt auftritt) und das entstandene Schwefelkalium in verschlossenen Gefässen bis auf 50° mit Schwefelkohlenstoff erhitzt. Das Sulfocarbonat enthalte 15 Proc. Schwefelkohlenstoff. Ph. Zöller [6]) schlägt das Kalium- und Natriumxanthogenat [7]) als Conservirmittel vor.

Fr. König [8]) empfiehlt die Verbrennung des Schwefelkohlenstoffs zu Desinfektionszwecken (siehe *Lampen*), H. W. Dahlen [9]) zum Einschwefeln der Fässer (siehe *Wein*).

Selen.

In ähnlicher Weise wie Rössler [10]) bringt L. Opificius [11]) einige kurze Notizen über die Darstellung von Selen in der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt zu Frankfurt a/M. [12]).

---

1) Zeitschrift für das chem. Grossgewerbe I p. 66 (vergl. ferner Oesterreich. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen 1876 Nr. 10 p. 103; Berg- und hüttenm Zeit. 1877 Nr. 4 p. 35).
2) Jahresbericht 1876 p. 331.
3) S. Laureau, Monit. scientif. 1877 Nr. 422 p. 180.
4) G. Fournet, Monit. scientif. 1877 Nr. 423 p. 320.
5) C. Vincent, Compt. rend. LXXXIII p. 173; Chemic. News 1877 XXXV Nr. 910 p. 158.
6) Ph. Zöller, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 52; Bayer. Bierbrauer 1877 Nr. 10 p. 144; Dingl. Journ. CCXXIV p. 558.
7) Vergl. Jahresbericht 1876 p. 330.
8) Fr. König, Der Weinbau 1877 III Nr. 8 p. 117.
9) H. W. Dahlen, Der Weinbau 1877 III Nr. 8 p. 119.
10) Jahresbericht 1876 p. 296.
11) D. Jahresbericht p. 114.
12) Wie Fr. Bode (siehe unter *Schwefelsäure* p. 266) angibt, benutzt man am Harz den Gloverthurm zum Entselenisiren der Schwefelsäure.

Tellur.

C. Himly[1]) (in Kiel) beschrieb eine Methode der Reindarstellung von Tellur. Die Darstellungsart ist gewissermaassen eine elektrisch-chemisch-mechanische. Sie gründet sich darauf, dass das Tellur mit Kalium in Wasser auflösliches Tellurkalium bildet; letzteres jedoch die Eigenschaft hat sich durch Berührung mit Sauerstoff wieder in regulinisches Tellur und aufgelöst bleibendes Kaliumoxyd zu verwandeln. Man schmilzt das Rohtellur, steckt einen Platindraht bis in die Mitte desselben und lässt erkalten. Darauf überbindet man es dicht mit einem Stück baumwollenen oder leinenen Zeuge so dass es nun von einem Beutel umgeben ist. Darauf stellt man eine Zerlegungs-Zelle her aus einer Platinplatte, den Tellur sammt Beutel, und verdünnter Kalilauge, und leitet einen elektrischen Strom hindurch, so dass das Tellur den Wasserstoff-Pol bildet. Man sieht sofort das gebildete Tellurkalium mit violett-brauner Färbung durch den Beutel in der Flüssigkeit sich herabsenken, in welcher es durch den am anderen Pole entwickelten Sauerstoff sofort wieder als regulinisches Tellur abgeschieden wird. Nach Beendigung des Processes befindet sich das Tellur in dem Glase und alle fremden Metalle sind in dem Beutel enthalten. Die Trennung von Selen erfolgt durch ein modificirtes Verfahren.

Sodafabrikation.[2])

Der Ammoniak-Soda-Process in Combination mit der Verarbeitung des Gaswassers, über welchen der vorjährige Jahresbericht[3]) bereits eine kurze Notiz brachte, ist nun von dem Urheber, G. Th. Gerlach[4]) (in Kalk bei Deutz) *in extenso* beschrieben worden. Wir geben aus dieser Beschreibung folgenden Auszug. Die Fabrikation von Ammoniaksoda beruht bekanntlich darauf, dass beim Einleiten von Kohlensäure in eine concentrirte Lösung von Kochsalz, welche mit Aetzammoniak bis zu einem gewissen Grade gesättigt ist, Natriumbicarbonat wegen seiner geringern Löslichkeit sich ausscheidet, während Salmiak in Lösung bleibt. Das Natriumbicarbonat wird nach dem Abcentrifugiren und Nachwaschen durch Calciniren in einfachkohlensaures Natron übergeführt; aus der abcentrifugirten Lösung aber, welche,

1) C. Himly, Schriften des naturw. Vereins zu Kiel 1877 p. 117 (eingelaufen den 23. August 1877).

2) Der berühmte Reformer auf dem Gebiete der chemischen Grossindustrie Englands, Mr. William Gossage, starb am 9. April 1877 auf seiner Besitzung in Earlsleigh, Bowdon, Cheshire, 78 Jahre alt. Er wurde in Liverpool auf dem *Smithdown Lane Cemetery* beerdigt. Ch. N.

3) Jahresbericht 1876 p. 337 und 445.

4) G. Th. Gerlach, Dingl. Journ. CCXXIII p. 82 (im Auszuge Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVIII Nr. 1 p. 37 und Deutsche Industriezeit. 1877 p. 44).

neben unzersetztem kohlensaurem Ammoniak und Kochsalz, Salmiak enthält, wird durch Destillation mit Kalk das Aetzammoniak wiedergewonnen und kehrt in den Kreislauf der Operation zurück. Durch Versuche hat der Verf. nun festgestellt, dass die Umsetzung in Natriumbicarbonat mit derselben Leichtigkeit vor sich geht, wenn man statt Kochsalz andere Natronsalze anwendet. In der That werden concentrirte Glaubersalzlösungen und ebenso concentrirte Chilisalpeterlösungen, welche mit Aetzammoniak bis zu einem gewissen Grade gesättigt sind, durch Einleiten von Kohlensäure in der Weise zersetzt, dass sich Bicarbonat ausscheidet, während in der Lösung neben unzersetztem kohlensaurem Ammoniak und unzersetztem Glaubersalz oder Chilisalpeter schwefelsaures oder salpetersaures Ammoniak vorhanden sind[1]).

Die Umsetzung geht in allen diesen Fällen nur bis zur Hälfte vor sich; nur etwa die Hälfte der angewendeten Natronsalze wird selbst aus ganz concentrirten Lösungen in Form von Bicarbonat anfänglich ausgeschieden. Es ist jedoch zu bemerken, dass durch die Ausscheidung von Bicarbonat sich das specifische Gewicht der Laugen sehr vermindert, und ebenso wie bei Anwendung von Kochsalz die zurückbleibende, Salmiak haltende Lösung noch ziemliche Mengen Kochsalz aufs Neue zu lösen vermag, ebenso vermögen die hier erhaltenen Lösungen noch Glaubersalz oder Chilisalpeter aufzunehmen; fügt man daher von diesen Salzen einen Ueberschuss hinzu, so ist bei fortgesetztem Einleiten von Kohlensäure die Umsetzung von Kochsalz, Glaubersalz oder Chilisalpeter in Salmiak, schwefelsaures Ammoniak oder salpetersaures Ammoniak noch viel vollständiger zu erreichen. Beim Ammoniak-Soda-Process wird dieses Kochsalz deshalb als sogenanntes „Correctionssalz“ der Lauge zugefügt, und es dient dazu, die Lösung in stets gesättigtem Zustande zu erhalten. Auf diese Weise ist man dahin gelangt, wohl $^3/_4$ des angewendeten Kochsalzes in Soda überzuführen. Namentlich das Verhalten des schwefelsauren Natrons ist es, welches der Verf. verwendet hat, aus den ammoniakalischen Destillationsprodukten des Gaswassers schwefelsaures Ammoniak herzustellen unter gleichzeitiger Gewinnung von Soda, während die ammoniakalischen Destillationsprodukte, welche bei der Destillation von Gaswässern, oder in Knochenbrennereien, oder bei Koksbrennereien abfallen, bis jetzt in folgender Weise verarbeitet werden:

Um Salmiakgeist oder Aetzammoniak herzustellen, wird das Gaswasser mit Aetzkalk destillirt; um kohlensaures Ammoniak zu erhalten, werden die trocknen Ammoniakgase mit Kohlensäure zusammengebracht. Zur Herstellung von schwefelsaurem Ammoniak werden die ammoniakalischen Destillationsprodukte in Schwefelsäure geleitet, oder sie werden durch Gyps zersetzt, um schwefelsaures

---

1) Dieses neue Verfahren ist dem Verf. in Preussen, Oesterreich-Ungarn, England, Frankreich und Belgien patentirt. D. Redakt.

Ammoniak zu bilden. Die Bereitung von **Salmiak** geschieht durch Einleiten der abgekühlten ammoniakalischen Destillationsprodukte in Salzsäure oder durch Zersetzung derselben mittelst Laugen, welche Erdchloride oder Metallchloride enthalten (z. B. Chlorcalciumlauge oder Chlormanganlauge).

α) Was die Umsetzung der ammoniakalischen Destillationsprodukte mittelst Steinsalz, Meersalz oder Salzsoolen betrifft, so stellt Verf. eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Ammoniak durch Destillation von Gaswasser her und löst darin Salz oder Chlornatrium und zwar in dem Verhältniss, dass wenigstens 1 Aequivalent Chlornatrium auf 1 Aequivalent kohlensaures Ammoniak in der ganz concentrirten Lösung enthalten ist. Eine solche Lösung hat 1,22 spec. Gew. In diese Lösung wird so lange Kohlensäure eingeleitet, als noch Bicarbonat sich ausscheidet. Hierbei entweicht Schwefelwasserstoff, welcher allezeit als Schwefelammonium im Destillat des Gaswassers enthalten ist. Bei der Destillation des Gaswassers mit Kalk erhält man zwar ein schwefelfreies Destillationsprodukt, aber bei Anwendung dieses kaustischen Ammoniaks sind später 2 Aequivalente Kohlensäure erforderlich zur Fällung des Bicarbonats. Das erhaltene Bicarbonat wird von der Flüssigkeit getrennt, entweder durch Centrifugen oder Verdrängungsapparate. Das ausgewaschene Bicarbonat wird erhitzt, um das zweite Aequivalent Kohlensäure auszutreiben, oder es wird zu demselben Zwecke mit so viel Wasser gekocht, dass eine concentrirte Sodalösung resultirt, welche zur Krystallisation gebracht wird. Die entweichende Kohlensäure kann man zur Zersetzung neuer Mengen Laugen benutzen. Die Flüssigkeit, welche beim Centrifugiren gewonnen wurde, enthält Salmiak, unzersetztes Chlornatrium und kohlensaures Ammoniak nebst geringen Mengen gelöstes Bicarbonat. Um das kohlensaure Ammoniak wieder zu gewinnen, wird dasselbe abdestillirt, und aus der Flüssigkeit, welche jetzt nur noch Salmiak und Clornatrium enthält, wird Salmiak durch Krystallisation gewonnen, nachdem der grösste Theil Chlornatrium durch Concentration aus der heissen Lauge sich ausgeschieden hat; oder man benutzt die Flüssigkeit zur Destillation mit Kalk zur Herstellung von Salmiakgeist. Alles unzersetzte Chlornatrium kehrt in den Kreislauf der Operationen zurück.

Des Verf.'s Verfahren unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Ammoniak-Soda-Process in folgenden Punkten:

1) Verf. bezweckt die bestmögliche Verwerthung des **Gaswassers** und bringt immer neue Quantitäten Gaswasser zur Verwendung. Der Ammoniak-Soda-Process hingegen bezweckt nur die Herstellung von **Soda** und führt den angewendeten Salmiak stets wieder als Aetzammoniak in den Kreislauf der Operationen ein.

2) Der Salmiak, welcher durch Zersetzung mit Kochsalz aus dem Gaswasser erhalten wird, wird nach dem neuen Verfahren durch Krystallisation gewonnen, er wird nicht durch Kalk zersetzt und wird nicht als Aetzammoniak in den Kreislauf der Operationen

wieder eingeführt. Deshalb tritt auch kein Verlust an Ammoniak durch Verflüchtigung ein.

3) Man braucht also keinen Kalk anzuwenden, mit Ausnahme der geringen Mengen, welche bei der Destillation des Gaswassers nöthig sind zur Zersetzung der nicht flüchtigen Ammoniakverbindungen im Gaswasser.

4) Es geht kein Kochsalz verloren, sondern es kehrt in den Kreislauf der Operationen zurück. Deshalb erhält man auch für jedes Aequivalent angewendetes Chlornatrium ein volles Aequivalent Soda als Nebenprodukt, während beim Ammoniak-Soda-Process dies bis jetzt nicht erreicht werden konnte.

5) Die Kohlensäure, welche im Gaswasser enthalten ist, kommt als kohlensaures Ammoniak zur Verwendung, während beim Ammoniak-Soda-Process Aetzammoniak — oder Salmiak, zersetzt durch Kalk — zur Anwendung kommt.

6) Ausser dem abdestillirten Gaswasser wird kein Nebenprodukt erhalten, welches als unbrauchbar entfernt werden müsste.

7) Die Kosten für die Wiedergewinnung des Ammoniaks sind gespart, da die salmiakhaltige Lauge nur wenig abgedampft zu werden braucht, um Salmiak durch Krystallisation zu gewinnen.

8) Indem man ununterbrochen neue Quantitäten Gaswasser zur Verarbeitung bringt, geht die Salmiakproduktion stetig voran, ebenso wie die Gewinnung der Soda als Nebenprodukt.

Es kann keinem Zweifel mehr unterworfen sein, dass der Ammoniak-Soda-Process eine vermehrte Verbreitung und immer grössere Bedeutung in der Soda-Industrie gewinnen wird; dessenungeachtet bleibt es wahr, dass seine Durchführung mit gewissen Schwierigkeiten verbunden ist. Die Uebelstände, welche die Praktiker an dem Ammoniak-Soda-Process rügen, sind folgende:

1) Die grossen Mengen Laugen, welche man zu bewältigen hat.

2) Der grosse Kohlenverbrauch, welcher bei der steten Wiedergewinnung des Ammoniaks erforderlich ist.

3) Der unvermeidliche Verlust an Ammoniak, der hauptsächlich durch die Flüchtigkeit des Aetzammoniaks bedingt ist.

Alle diese Uebelstände sind bei dem neuen Verfahren beseitigt:

1) Die Laugen werden zur Gewinnung des Salmiaks abgedampft und dieses Salz krystallisirt schon bei geringer Concentration.

2) Die Wiedergewinnung des Aetzammoniaks mit Kalk fällt weg, und deshalb findet auch der erwähnte grosse Kohlenverbrauch nicht statt.

3) Der Verlust an Aetzammoniak kommt gar nicht in Betracht, da kein kaustisches Ammoniak bei diesem Verfahren auftritt, sondern nur Salmiak.

β) Die Umsetzung der ammoniakalischen Destillationsprodukte mittelst Glaubersalz. Zunächst stellt Verf. eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Ammoniak dar, wie solche auf bekannte Weise durch

Destillation von Gaswasser erhalten wird. Hierin löst man krystallisirtes Glaubersalz ohne jeden weiteren Zusatz von Wasser; oder man löst das wasserfreie Sulfat, wie man solches bei der Salzsäure- oder Salpetersäurefabrikation erhält, in einer minder concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammoniak. Auch diese gesättigte Lösung soll auf 1 Aequivalent kohlensaures Ammoniak 1 Aequivalent schwefelsaures Natron enthalten; sie hat das spec. Gew. 1,30. In diese concentrirte Lösung wird Kohlensäure geleitet, so lange noch Natriumbicarbonat ausfällt; hierauf wird das Bicarbonat von der Lauge getrennt und in Soda übergeführt. Die Lauge, welche vom Bicarbonat getrennt wurde, enthält schwefelsaures Ammoniak, unzersetztes Natriumsulfat und kohlensaures Ammoniak nebst geringen Mengen gelöstes Bicarbonat. Das kohlensaure Ammoniak wird durch Destillation wiedergewonnen und kehrt in den Kreislauf der Operationen zurück. Aus der Lauge, welche jetzt nur schwefelsaures Ammoniak und schwefelsaures Natron enthält, wird das schwefelsaure Ammoniak vom schwefelsauren Natron getrennt; das schwefelsaure Natron kehrt in den Kreislauf der Operationen zurück.

γ) Die Umsetzung der ammoniakalischen Destillationsprodukte mittelst Chilisalpeter. Man stellt eine concentrirte Lösung her, welche gleiche Aequivalente kohlensaures Ammoniak und salpetersaures Natron enthält. Eine solche Lösung hat 1,37 spec. Gew. In diese Lösung wird Kohlensäure geleitet, so lange Bicarbonat herausfällt. Der Vorgang ist genau derselbe wie beim Chlornatrium und beim schwefelsauren Natron. Die Endprodukte sind salpetersaures Ammoniak und Soda. Als Kohlensäure können in allen diesen Fällen die abgekühlten Gase von einem Koksfeuer oder von einem Kalkofen in Anwendung kommen; oder die Kohlensäure kann man sich auch in einem reineren Zustande herstellen, wenn man die abgekühlten Kamingase oder die Gase von einem Koksofen oder auch von einem Kalkofen in eine gesättigte Lösung von Soda pumpt. Hierbei wird die Kohlensäure absorbirt, Bicarbonat fällt heraus, während die atmosphärische Luft und der Stickstoff entweichen. Erhitzt man alsdann die Lauge sammt dem ausgefallenen Bicarbonat, so gibt das letztere Salz das zweite Aequivalent Kohlensäure ab. Man arbeitet auf diese Weise mit weniger Lauge als beim Ozouf'schen Verfahren [1]).

Zur Zersetzung der ammoniakalischen Destillationsprodukte durch die genannten Alkalisalze kommen dieselben Apparate in Anwendung, wie sie sich beim Ammoniak-Soda-Process seither als die zweckmässigsten herausgestellt haben. Bis jetzt wurde in der Industrie ausschliesslich Kochsalz in dieser Weise angewendet, aber einzig und allein um Soda herzustellen; dass dieses Verfahren sich auch äusserst vortheilhaft auf die Verarbeitung der Gaswässer zur Gewinnung von Salmiak ausdehnen lasse, hatte man bis heute nicht erkannt. Es ist bis jetzt noch niemals Gaswasser in der Art verarbeitet worden, dass man gleichzeitig

1) Vergl. Jahresbericht 1865 p. 267 und 370.

Salmiak und Soda erhielt, und ebenso wenig ist jemals irgend ein praktischer Vorschlag gemacht worden, um schwefelsaures Ammoniak oder salpetersaures Ammoniak gleichzeitig mit Soda aus dem Gaswasser zu gewinnen, wie dies nach des Verf.'s Verfahren geschieht. Wie man auf den ersten Blick erkennen wird, bietet diese Methode ausserordentliche Vortheile gegen die gewöhnliche Art der Verarbeitung mit Säuren.

Gegen eine verhältnissmässig geringe Auslage für Arbeitslohn und Apparate, sind die Kosten der Säuren ganz wesentlich vermindert durch die viel billigern Alkalisalze, wobei das Natron für die Soda fast kostenlos zur Verarbeitung gelangt. Ein nicht zu unterschätzender Vortheil ist es auch, dass die so erhaltenen Ammoniaksalze schön weiss sind, da sie durch Krystallisation erhalten werden.

Zum Vergleich stellt der Verf. eine Berechnung über die Herstellung von schwefelsaurem Ammoniak nach dem alten und neuen Verfahren hier neben einander:

Herstellungskosten von 1000 Ctr. schwefelsaurem Ammoniak.

Nach dem alten Verfahren.

1000 Ctr. Schwefelsäure von 60° B. zu 4 Mark	4000 Mark
Hierzu alle übrigen Geschäftsunkosten.	
Erlös:	
1000 Ctr. schwefelsaures Ammoniak zu 19 Mark	19,000 Mark

Nach dem neuen Verfahren.

1076 Ctr. Natriumsulfat wasserfrei zu 2 Mark	2152 Mark
Hierzu alle übrigen Geschäftsunkosten wie oben; ferner Verzinsung und Abschreibung der neuen Anlagen, erhöhter Arbeitslohn, Herstellung von Kohlensäure und andere Mehrausgaben	6000 Mark
Summe	8152 Mark
Erlös:	
1000 Ctr. schwefelsaures Ammoniak zu 19 Mark	19,000 Mark
803 „ calcinirte Soda oder	
2165 „ krystallisirte Soda	10,000 Mark
Summe	29,000 Mark

Wenn das angewendete Natronsulfat 10 Proc. freie Säure enthielt:
1000 Ctr. schwefelsaures Ammoniak und nur
723 „ calcinirte Soda oder
1949 „ krystallisirte Soda.

Verf. erwähnt noch, wie man die abcentrifugirte Lauge weiter behandelt. Zuerst wird das unzersetzte kohlensaure Ammoniak durch Destillation wieder gewonnen; hierbei setzt sich auch die geringe Menge gelöstes Bicarbonat mit dem vorhandenen Salmiak oder schwefelsaurem Ammoniak um, indem kohlensaures Ammoniak entweicht und Kochsalz oder Glaubersalz erhalten wird.

Was die Trennung von Salmiak und Kochsalz betrifft, so gibt der Verf. hierüber folgende Erläuterungen. Dampft man eine solche Lösung, welche etwa gleiche Mengen Salmiak und Kochsalz enthält, bis zur Salzhaut ein und lässt man krystallisiren, so schiesst Salmiak an, aber er schliesst natürlich um so mehr Kochsalz ein, je reichlicher die

Mutterlauge davon enthält. Dampft man hingegen die Lösung weiter ein, selbst nachdem sich in der Hitze eine Salzhaut bildet, so fällt aus der kochenden Lösung Kochsalz heraus und die Lösung reichert sich mit Salmiak an. Das ausgeschiedene Kochsalz ist von anhängender Mutterlauge immer salmiakhaltig und wird in diesem Zustande wieder mit neuen Quantitäten des ammoniakalischen Destillationsproduktes zusammengebracht, um durch Kohlensäure zersetzt zu werden. Um diese Anreicherung der Lauge an Salmiak möglichst vollständig zu erzielen, und um das Kochsalz möglichst zu entfernen, hat der Verf. eine systematische Abdampfung in der Weise ausgeführt, dass er vier Kessel I bis IV neben einander aufstellte, aber nur einen Kessel, beispielsweise den am äussersten linken Ende aufgestellten (IV), mit der abzudampfenden Lauge nachfüllte.



Nur aus diesem Kessel wurde auch das ausgeschiedene Kochsalz ausgeschöpft, während dasjenige Kochsalz, welches sich in Kessel III ausschied, nach IV gebracht wurde, das von II nach III, das von I nach II. Andererseits wurde nur allein aus Kessel I Lauge ausgeschöpft, während die Lauge aus Kessel II nach Kessel I gebracht wurde, von III nach II und von IV nach III. Während also das ausgeschiedene Kochsalz den Weg von rechts nach links zurücklegte, gelangte die Lauge, welche sich an Salmiak anreicherte, von links nach rechts. Sämmtliche Kessel wurden beim Abdampfprocess immer gleich voll gehalten, was sich beim Fabrikbetrieb am besten durch communicirende Röhren erreichen lässt. Die Siedepunkte der Lauge des Kessels I und II waren 116°, des Kessels III 112° und des Kessels IV 108°. Zur möglichsten Entfernung von allem Kochsalz war die Salmiaklösung in Kessel I so concentrirt, dass sie beim Erkalten zu einem Krystallbrei erstarrte; deshalb wurde so viel Wasser wieder zugegeben, dass sich in der Wärme eine Salzhaut nur zu bilden anfing. Der so durch Krystallisation gewonnene Salmiak gab beim Glühen nur einen Rückstand von 1,75 Proc. Kochsalz.

Hinsichtlich der Trennung von schwefelsaurem Ammoniak und schwefelsaurem Natron gibt der Verf. folgende Fingerzeige: Aus einer Lösung, die etwa gleiche Aequivalente schwefelsaures Ammoniak und schwefelsaures Natron enthält, krystallisirt beim Erkalten ein Doppelsalz nach der Formel: $Na_2SO_4 + (NH_4)_2 SO_4 + 2 H_2O$. Dieses Salz enthält:

		krystallisirt	wasserfrei
Natriumsulfat . . .	71	45,81	51,82
Ammonsulfat . . .	66	42,58	48,18
Wasser	18	11,61	
	155	100,00	100,00

Wenn jedoch eine solche Lösung während des Siedens immer weiter eingedampft wird, so scheidet sich wasserfreies Glaubersalz aus und

schwefelsaures Ammoniak bleibt in Lösung. Es ist eine bekannte Thatsache, dass Doppelsalze nur in krystallisirtem Zustande existiren. Beim Eindampfen der Lösungen zersetzen sich alle Doppelsalze in der Weise, dass das schwer lösliche Salz sich ausscheidet und das leichter lösliche in Lösung geht. Ueber die Art der Trennung beider erwähnten Salze hat der Verf. nichts weiter anzuführen, als dass die Trennung genau so vorgenommen wurde, wie es beim Salmiak und Kochsalz geschah. Die Siedepunkte der Lösung des Kessels I und II waren 111°, des Kessels III 110° und des Kessels IV 106°. Das ausgeschiedene wasserfreie Glaubersalz enthielt etwa 20 Proc. schwefelsaures Ammoniak und gelangte gemeinsam mit neuen Portionen Glaubersalz zur ferneren Zersetzung der ammoniakalischen Destillationsprodukte. Aus der Lauge des Kessels I krystallisirte beim Erkalten noch etwas Doppelsalz aus, die kalte Mutterlauge aber lieferte beim weitern Eindampfen ein schönes, weisses, krystallisirtes schwefelsaures Ammoniak, welches nur 1,8 Proc. Glaubersalz enthielt. Dieses sehr zufriedenstellende Resultat beweist, dass der eingeschlagene Weg zur Trennung der Salze der richtige war. Schliesslich bemerkt der Verf., dass beim Ausscheiden von Kochsalz oder wasserfreiem Glaubersalz in der Siedehitze diese Salze leicht anbrennen; beim Fabrikbetrieb wird man also mit gespanntem Dampf in Kesseln mit Doppelwandung abdampfen und ausserdem zur Beschleunigung Dampfschlangen einlegen, am besten von Gusseisen, da die Schlangen von Blei wenigstens bei der Salmiakfabrikation sehr angegriffen werden.

Th. Schmidt[1]) (in Aalborg) sucht die Fabrikation von Ammoniaksoda mit der Verarbeitung von dänischem Varech zur Gewinnung von Jod (siehe *Jod*), Conversionssalpeter, Papierfüllstoff und Kochsalz zu combiniren. H. Unger[2]) (in Leipzig) liess sich (am 10. April 1877) in Sachsen einen Apparat zur Gewinnung von Ammoniaksoda patentiren. Verzyl[3]) nahm in Frankreich ein Patent für den nämlichen Zweck[4]).

Ed. Bohlig[5]) (in Eisenach) liess sich (in Bayern und anderen deutschen Staaten) ein Patent geben auf ein neues Verfahren der Fabrikation von Soda (und Potasche) direkt aus Chlornatrium (oder Chlorkalium). Das interessante Verfahren gründet sich

1) Th. Schmidt, Chem. News 1876 XXXIV Nr. 702 p. 201; Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVII Nr. 12 p. 573.

2) H. Unger, Deutsche Industriezeit. 1877 p. 190.

3) Verzyl, Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVII Nr. 4 p. 191.

4) E. Solvay hat (durch C. Pieper in Berlin) sein bewährtes Verfahren der Ammoniaksodabereitung, für das er seinerzeit in Preussen (unter Moser) kein Landespatent erhalten konnte, zur Patentirung im Deutschen Reiche (October 1877) angemeldet. Nach dem Patentgesetz schützt die Patent-Anmeldung (Nr. 655) einstweilen gegen unbefugte Benutzung. D. Redakt.

5) E. Bohlig, Bayer. Industrie- und Gewerbebl. 1877 Januar p. 5; Industrie-Blätter 1877 Nr. 24 p. 213; Dingl. Journ. CCXXIV p. 621; Chem. Centralbl. 1877 p. 494.

auf die Anwendung von *oxalsaurer Magnesia*, welche in diesem Processe vermittelnd wirkt.

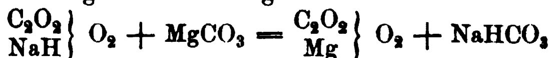
α) Oxalsaure Magnesia, wie man solche unter (β) gewinnt, wird nach dem Abtropfen mit den nöthigen Mengen Kochsalz oder concentrirter Soole kalt mit äquivalenter Menge Salzsäure durchmischt und einige Stunden stehen gelassen. Die Umsetzung ist fast momentan und überraschend: Alle Magnesia ist in Form von syrupförmigem Chlormagnesium in Lösung, während sämmtliches Natron und Oxalsäure als krystallinisch saures Oxalat auf dem Boden liegt. Da die oxalsaure Magnesia stets in demselben Zustande erhalten wird, so lässt sich nach einmaliger Untersuchung das Gewicht derselben gegenüber dem Kochsalz und der Salzsäure feststellen. Die Salzsäure braucht nicht gewogen zu werden: man gibt von derselben so viel hinzu, bis das ursprüngliche milchige Aussehen vollkommen verschwunden ist. Der Process ist folgender:



$$MgC_2O_4 + HCl + NaCl = NaHC_2O_4 + MgCl_2$$

Das krystallinische Pulver von saurem oxalsaurem Natron wird auf grossen Planfiltern so lange mit Wasser übergossen, bis die saure Chlormagnesiumlösung daraus verdrängt ist und kommt noch feucht zur Verwendung wie unter (β) beschrieben werden wird. Die saure Chlormagnesiumlösung wird einige Male hinter einander bei Process (α) wieder mit aufgegossen, woselbst die überschüssige Salzsäure wieder zu Gute kommt und natürlich in demselben Maasse weniger frische Salzsäure zugesetzt zu werden braucht; erst nachdem sich das Chlormagnesium zu stark angehäuft hat, kommt dasselbe, wie sub (γ) ersichtlich, zur weiteren Verarbeitung, d. h. zur Spaltung in nutzbare Salzsäure und Magnesia.

β) Um nun die Soda zu gewinnen, bringt man das saure oxalsaure Natron in einem luftdicht zu verschliessenden Fasse mit der nöthigen Menge kohlensaurer Magnesia und Wasser zusammen. Nachdem die sich entwickelnde Kohlensäure die Luft ziemlich verdrängt hat, verschliesst man und setzt das Rührwerk in Bewegung. Das angebrachte Manometer zeigt den Druck, welcher bis etwa 2 Atmosphären steigt, aber bei fortgesetztem Rühren zurückgeht und schon nach kurzer Zeit den Nullpunkt wieder erreicht. Die Operation ist vollendet: Man hat jetzt eine concentrirte Lösung von Natriumbicarbonat und einen Niederschlag von oxalsaurer Magnesia, deren dichte grobkrystallinische Beschaffenheit der Trennung von der Lauge und dem vollkommenen Aussüssen durch Deplaciren keinerlei Hinderniss entgegensetzt. Die Lösung des Natriumbicarbonates wird mit Magnesia, die man später bei der Destillation des Chlormagnesiums erhält, kurze Zeit gekocht und so einfach kohlensaures Natron und wieder zu verwendende kohlensaure Magnesia erhalten, welche in dichtem Zustande erscheint und leicht abgewaschen werden kann. Dieser Process ist bei einzuhaltenden Concentrationsverhältnissen und genügender Menge kohlensaurer Magnesia äusserst glatt und geht nach folgender Gleichung vor sich:



$$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\NaH\end{matrix}\right\} O_2 + MgCO_3 = \left.\begin{matrix}C_2O_2\\Mg\end{matrix}\right\} O_2 + NaHCO_3$$

ferner



$$2(NaHCO_3) + MgO = Na_2CO_3 + MgCO_3 + H_2O$$

Die kleine Menge Oxalsäure, welche etwa in Lösung verbleiben sollte, stört in keiner Weise, weil nach dem Eindampfen der Lauge von kohlensaurem Natron bis zu 40° B. diese nach dem Erkalten keine Spur von neutralem oxalsaurem Natron zu lösen vermag. Aus diesem Grunde ist natürlich auch jede Spur Oxalsäure wiedergewonnen und jeder Verlust abgeschnitten. Die für den Kreislauf nöthige kohlensaure Magnesia wird als Rückstand der Destillation in ätzendem Zustande erhalten. Dieselbe ist äusserst dicht und leicht durch Waschen von etwa unzersetzt gebliebenem Chlormagnesium zu trennen. Die eine Hälfte dieser Aetzmagnesia erhält ihre Kohlensäure beim Kochen mit dem Natriumbicarbonat, während die andere Hälfte noch feucht auf Hürden in grossen Holzschränken vertheilt wird, durch welche die Feuergase eines Koksfeuers streichen.

γ) Die saure Chlormagnesiumlösung prüft man zunächst, nachdem eine grosse Partie derselben sich angehäuft hat, folgendermaassen: Man versetzt eine kleine Probe kochend mit oxalsaurer Magnesia, so lange als dieselbe sich noch löst und lässt erkalten. Es darf sich keine krystallinische Ausscheidung von saurem kohlensaurem Natron bemerklich machen; ist oder bleibt die Flüssigkeit ohne Ausscheidung, so ist dies ein Beweis, dass die Lauge kein überflüssiges Kochsalz enthält und zur Destillation geeignet ist. Man neutralisirt dieselbe durch Hineintragen von Destillationsrückständen (Aetzmagnesia) und verdampft in grossen eisernen Kesseln über freiem Feuer bis zur Teigform, bis wohin keine merkliche Menge Salzsäure weggeht. Der heisse Teig kommt nun in den gewöhnlichen Soda-Ofen auf der aus feuerfesten Steinen gemauerten Herdsohle bei mässigem Feuer zum Destilliren. Die mit der Feuerluft abziehende Salzsäure wird auf gewöhnliche Weise condensirt. Die Masse braucht nicht zu glühen und ist in diesem Falle die rückständige Magnesia locker und zur Aufnahme von Kohlensäure disponirt. Zeigt sich bei der obigen Prüfung das Chlormagnesium kochsalzhaltig, so wird die ganze Menge mit oxalsaurer Magnesia kalt angerührt und erst nach dem Abscheiden des Natronoxalats die endliche Sättigung vorgenommen. Da oxalsaure Magnesia in einer concentrirten neutralen Chlormagnesiumlösung unlöslich ist, so ist auch hier jedem Verlust von Oxalsäure vorgebeugt und es dreht sich nur nur noch um die Wiedergewinnung der Menge, welche mechanisch verzettelt wird. Die Wiedergewinnung geschieht auf folgende Weise:

δ) In einem starken eisernen Kessel wird Kalilauge von 36° B. zum Sieden gebracht und so lange Fichtensägespäne zugesetzt, bis die Masse sich verdickt. Nach fortwährendem Erhitzen und nachdem das Wasser entwichen ist, wird die Masse unter stetem Umrühren wieder dünnflüssig, homogen und von curcumagelber Farbe. Die Hitze wird 2 bis $2^1/_2$ Stunden auf derselben Höhe gehalten, dann die Wärmequelle entfernt und die Masse etwas abkühlen lassen. Man giesst langsam so

viel Wasser in die noch heisse Masse, dass die Lösung 40° B. zeigt und lässt erkalten, nachdem alles gleichmässig umgerührt ist. Die Ausbeute von oxalsaurem Kali, welches in Lauge von 40° B. völlig unlöslich ist, ist ganz bedeutend und wird in des Verf.'s Fabrik schon seit längerer Zeit in grösserem Maassstab ausgeführt. Die Bereitung des oxalsauren Kali auf diesem Wege ist nicht neu, wenn auch bedeutend verbessert, vollkommen neu und wichtig ist aber die Herstellung reiner Oxalsäure aus diesem oxalsauren Kali.

Nach der bis jetzt üblichen Methode wird bekanntlich das so gewonnene oxalsaure Natron oder Kali mit Kalkmilch gekocht, was nur in dünner Lösung geschehen darf. Man erhält eine verdünnte Aetznatronlauge und einen voluminösen Niederschlag, der neben oxalsaurem Kalk massenhaft kohlensauren Kalk etc. enthält und in Folge dessen eine bedeutende Menge Schwefelsäure erheischt. Es resultirt eine dünne Lösung von Oxalsäure, welche verdampft werden muss, und schliesslich ein nur höchst rohes Produkt liefert, abgesehen von dem lästigen Filtriren und Waschen dieser Massen rückständigen Ballastes.

Die neue (ob auch praktische? d. Red.) Bereitungsweise der Oxalsäure ist folgende: Das gewaschene und umkrystallisirte oxalsaure Kali wird in viel Wasser heiss gelöst und nach dem Klären mit Chlormagnesium-Lösung oder schwefelsaurer Magnesia (Rückstände der Sodawasser-Fabriken) ausgefällt. Die gut ausgewaschene oxalsaure Magnesia wird in einem Holzbottich mittelst Dämpfen erhitzt und concentrirte Salzsäure bis zur völligen Lösung zugesetzt. Die geklärte Lösung wird heiss in Thongefässe abgezogen und nach dem Erkalten schiesst die Oxalsäure in reinen Krystallen an, welche nach dem Waschen und einmaligen Umkrystallisiren chemisch rein werden. Es wird auf diese Weise auf kürzestem und billigstem Wege und ohne jeden nutzlosen Rückstand Oxalsäure gewonnen, so dass der grosse Vortheil vor der seitherigen Methode auf der Hand liegt.

Dieses Verfahren ist ebenso und in allen seinen Theilen für die *Herstellung von Potasche* anwendbar. Bezüglich des Sodaverfahrens sind mehrfache Variationen zulässig, von denen Verf. folgende erwähnt. Die oben unter (β) beschriebene Manipulation lässt sich dahin abändern, dass man das saure oxalsaure Natron nicht mit kohlensaurer Magnesia, sondern direkt mit der bei der Destillation enthaltenen Aetzmagnesia sättigt, sodann die übrige als kohlensaure Magnesia vorhandene Menge hinzufügt. Das Ganze kommt wieder in ein liegendes Fass mit Rührwelle. Die beiden oberen Hälften der Böden des Fasses sind mit grossen Oeffnungen versehen zum Hindurchziehenlassen von abgekühlter Feuerluft, welch letztere durch das Rührwerk hinreichende Berührung mit dem Gemisch hat und dieses sich schnell mit Kohlensäure sättigt. Der Hergang ist derselbe, nur dass hierbei jeder Druck vermieden werden kann und man die Aetzmagnesia nicht besonders vorher mit Kohlensäure zu sättigen braucht.

G. Lunge[1]) berichtet, gelegentlich eines Referates über Kingzett's „Geschichte, Produkte und Processe der Sodaindustrie" über Mactear's Verbesserung in der Arbeit mit den rotirenden Sodaöfen. Als Lunge vor zwei Jahren[2]) über diesen Gegenstand referirte, war das betreffende Verfahren noch nicht bekannt. Man werde sich erinnern, dass die Arbeit in den rotirenden Sodaöfen anfangs nicht glücken wollte, wesentlich weil die dabei erhaltenen Brode der rohen Soda zu dicht ausfielen und ihre Auslaugung nur mit grossen Verlusten an Soda und erheblicher Bildung von Schwefelnatrium zu bewerkstelligen war. Die durchschlagendste Verbesserung von Stevenson und Williamson[3]), welche eben die Anwendung der rotirenden Sodaöfen erst ermöglichte, war diejenige, dass die Beschickung von Sulfat, Kreide und Kohle nicht auf einmal eingetragen wird, sondern zuerst die Kreide mit einem Theile der Kohle, und erst wenn die Kreide zum Theile in Aetzkalk verwandelt ist *(liming)*, wird das Sulfat mit dem Rest der Kohle nachgeworfen. Das Resultat davon ist, dass beim Auslaugen der Soda der Aetzkalk durch Wasseranziehung aufschwillt, die Brode zum Platzen bringt und dadurch ihre Durchdringung mit Wasser und Auslaugung erleichtert. Auf diese Weise hat man eine ganze Reihe von Jahren in allen Fabriken gearbeitet und arbeitete auch noch vor einem Jahre danach in den meisten Fabriken, trotz der Unannehmlichkeit, dass die Trennung der Chargen in zwei Theile viel mehr Zeit (und damit Brennmaterial, Kapitalaufwand und auch Arbeit) beanspruchte, und dass die Beobachtung des Zeitpunktes, wenn der richtige Grad des „*liming*" erreicht sei, eine ziemlich schwierige und nur erfahrenen und zuverlässigen Leuten anzuvertrauende Aufgabe ist. Der nahe liegende Gedanke, der Beschickung gleich etwas Aetzkalk zuzusetzen, sei selbstverständlich auch ausgeführt worden, habe jedoch zu keinem günstigen Resultate geführt. Etwa vor einem Jahre wurde es aber in den Fachkreisen in England bekannt, dass die Bemühungen von James Mactear[4]), dem Direktor der Tennant'schen Fabrik zu St. Rollox bei Glasgow, Erfolg gehabt hätten, und dass man in St. Rollox ohne „*liming*" mit ganz ausserordentlichem Vortheile gegenüber dem früheren Verfahren arbeite. (Das bezügliche Patent datirt vom September 1874.) Seitdem hat sich das Mactear'sche Verfahren auch in die beiden grossen Sodafabrik-Distrikte (Lancashire und Tyne-Side) verbreitet, und dürfte vielleicht schon dort allgemein sein. Nur mit grossen Kosten konnte Mactear sein Verfahren, das unzählige, kostspielige Experimente im grössten Styl erforderte, durchführen und hätte es ohne ein Patentgesetz sicher so geheim wie möglich gehalten. Mactear beschickt also den rotirenden Sodaofen sofort mit Sulfat, Kohle und Kreide (oder Kalkstein), und

1) G. Lunge, Dingl. Journ. CCXXIV p. 199.
2) Jahresbericht 1875 p. 372.
3) Jahresbericht 1868 p. 216.
4) Jahresbericht 1875 p. 375.

zwar nimmt er von letzterem nur so viel, als dem chemischen Aequivalente entspricht, oder ganz wenig mehr. Die Operation wird dann ohne Unterbrechung fortgesetzt, bis sie fast zu Ende ist, was man an dem flüssigen Zustande der Masse und an anderen leicht zu erkennenden Zeichen sieht. Jetzt wird der Cylinder einen Augenblick still gestellt, und eine kleine Menge grob gepulverten kaustischen Kalkes (Mactear sagt 10 Proc. vom Gewichte des Sulfates, thatsächlich soll man oft nur 5 Proc. nehmen) wird eingeworfen; man lässt nur wenige Umgänge des Cylinders machen, um den Kalk gleichmässig in der schon fertigen Sodaschmelze zu vertheilen und lässt dann den Inhalt des Ofens auslaufen. Dies ist etwas ganz anderes, als der vorhin berührte Versuch, gleich von Anfang an kaustischen Kalk zuzumischen, und erst viele Versuche ergaben, dass der Zusatz desselben am Schlusse der Operation der Schmelze keinen Schaden bringt, sondern im Gegentheil ihr nur vortheilhaft ist, indem sie, wie oben beschrieben, durch das Aufschwellen des sich löschenden Kalkes porös wird. Dabei hat man es in der Hand, durch stärkeren oder schwächeren Zusatz von Kalk die Soda mehr oder weniger kaustisch zu machen; das letztere ist z. B. für Krystallsoda höchst erwünscht. Mactear gibt als Vortheile seines Verfahrens folgende an, welche sich auch nach den von anderer Seite gewordenen Mittheilungen in der That vollständig als solche bewährt haben: 1) Da man erheblich weniger kohlensauren Kalk anwendet, so kann man in einem Ofen von bestimmter Grösse viel mehr Sulfat zusetzen. 2) Da das „*liming*“ fortfällt, so ist die Arbeitszeit eine viel geringere; man kann also in der gleichen Zeit bedeutend mehr Chargen (etwa $^1/_2$mal mehr) in demselben Ofen durchbringen. 3) Man erspart bedeutend an kohlensaurem Kalk und an Kohlen (namentlich durch die kürzere Dauer der Chargen). 4) Es bleibt viel weniger Auslaugungsrückstand und wird in Folge dessen erheblich weniger Soda als „unlösliche“ verloren. (Nach Privatnachrichten soll diese vielleicht nicht bedeutend erscheinende Ersparniss doch ganz merklich sein; man verliert im gewöhnlichen Process 5 bis 7 Proc. der Soda durch diese Quelle.) 5) Da man den Zusatz des Aetzkalkes ganz in der Hand hat, so findet man weniger Aetznatron und Schwefelnatrium in den Flüssigkeiten.

Dazu kann man entschieden noch einen Vortheil, vielleicht als einen der erheblichsten, setzen. Es ist schon längere Zeit bekannt gewesen und durch genaue Untersuchungen von A. Scheurer-Kestner[1]), entschieden bewiesen worden, dass der Verlust an unlöslichen und im Rückstand verbleibenden Natronsalzen proportional zu der Menge des kohlensauren Kalkes in der Mischung ist. Man sollte also aus diesem Grunde einen möglichst geringen Ueberschuss von Kreide oder Kalkstein nehmen, muss aber aus andern praktischen Gründen davon abweichen und bedeutend mehr als theoretisch nöthig anwenden,

1) Jahresbericht 1870 p. 178 (vergl. Mactear's frühere Arbeit über die Quelle der Verluste beim Leblancprocess, Jahresbericht 1872 p. 256).

weil man sonst entweder ganz unvollständige Zersetzung des Sulfates oder sogar Rückbildung von solchem („Verbrennung“ der rohen Soda) zu befürchten hat. Bei den rotirenden Oefen sind letztere Gründe viel weniger ins Gewicht fallend; dafür kam aber wieder das Bedürfniss des „*liming*“ ins Spiel und hielt den Kreidezusatz auf der alten Höhe. Dagegen bei Mactear's Verfahren ist der zuletzt zugesetzte Aetzkalk viel zu kurze Zeit in Berührung mit der Schmelze, als dass sich durch seine Schuld unlösliche Natronverbindungen bilden sollten, und man findet daher nicht nur darum weniger Verlust an Soda, weil man überhaupt weniger Rückstand hat, sondern der Rückstand enthält auch an sich weniger unlösliches Natron als der gewöhnliche.

Die Mischung Mactear's ist folgende (nicht von ihm publicirt, aber indirekt von Lunge aus anderweitigen Angaben entnommen): 100 Sulfat, 70 Kalkstein, 38 Kohle; dazu noch, wie erwähnt, grade beim Dechargiren noch 10 Aetzkalk. Der letztere kann unter diesen Umständen keine chemische Rolle im Sodabildungsprocess spielen und eben nur als Auflockerungsmittel beim Auslaugen dienen. Wenn man nun Mactear's Mischung mit der seit Leblanc allgemein üblichen (100 Sulfat, 100 Kalkstein, 50 bis 60 Kohle) vergleicht, so fällt das grosse Minderverhältniss von Kalkstein und Kohle sofort auf, und Verf. möchte darauf hinweisen, dass der praktische Erfolg von Mactear's Verfahren der alten Calciumoxysulfuret-Theorie den letzten Boden unter den Füssen wegzieht. Bekanntlich war das stärkste Argument für diese Theorie dasjenige gewesen, dass sich eine vollständige Zersetzung des Sulfates im Sodaofen nur durch einen Ueberschuss von Kalkstein über den zur Bildung von CaS erforderlichen hinaus erreichen lasse, wie man ihn faktisch immer anwendete, und selbst die Formeln von Kolb, Scheurer-Kestner u. A., welche kein Calciumoxysulfuret annehmen, enthalten die Bildung von CaO als wesentliches Glied. Aber Mactear wendet auf 100 Sulfat nur 70 Kalkstein an, d. i. ganz genau gleiche Aequivalente (100 reines Na_2SO_4 würde 70,42 $CaCO_3$ entsprechen), und erreicht trotzdem so gute Zersetzung, wie die besten frühern Resultate es ergaben. Uebrigens hat Mactear auch die Construction der Drehöfen noch im Einzelnen verbessert und verarbeitet jetzt per Ofen die enorme Quantität von 50 Tonnen in 24 Stunden. —

H. Gaskell[1]) (in Widnes) glaubt (nach einem engl. Patent Nr. 1323. 1875 12. April) die Sodafabrikation nach Leblanc dadurch verbessert zu haben, dass er zunächst das Sulfat auf dem Herd zum Sintern bringt und dann erst die anderen Materialien, den Kalk und die Kohle einträgt.

J. Mactear[2]) nahm (in England; Patentnummer 1714. 1875 8. Mai) ein Patent auf die Verarbeitung der Mutterlaugen von der Bereitung des Aetznatrons auf Soda. Man leitet Kohlensäure

1) H. Gaskell, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 223.
2) J. Mactear, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 225.

durch, bis alles Aetznatron in Soda übergegangen ist und Eisen, Thonerde und Kieselerde gefällt worden sind. Die abgezogene Lösung wird auf Soda verarbeitet.

John W. Dixon[1]) (in Manayunk bei Philadelphia) liess sich (in England; Patent vom 4. Juli 1876 Nr. 179,536) ein Verfahren der Wiedergewinnung der Soda aus den Laugen von der Cellulosebereitung patentiren.

Pichard[2]) stellte Versuche an über die Bildung von Natriumcarbonat durch die Einwirkung von Kochsalzlösung auf Calcium- und Magnesiumcarbonat bei Gegenwart von vegetabilischen Substanzen.

Der Sulfatofen von Jones und Walsh (*Jones and Walsh's Patent Decomposing Furnace*), im vorigen Jahre von G. Lunge[3]), geschildert, ist nun auch von Jones[4]) beschrieben worden. Inzwischen verlautet über den neuen Sulfatofen, dass derselbe noch viel zu wünschen übrig lasse und weit entfernt davon sei, mit dem Hargreaves-Process concurriren zu können.

Fr. Bode[5]) macht einen sehr beachtenswerthen Vorschlag zu einer Modifikation am Hargreaves'schen Apparat (zur Sulfatbereitung)[6]), die alle bisher bestehenden Nachtheile beim Betriebe des Ofens beseitige. Siehe die Abhandlung.

Kingzett[7]) ist (nach einen Referat von G. Lunge) der Ansicht, dass die Verwerthung des Natriumsulfates, das nach der Fällung des Kupfers (bei der hydrometallurgischen Verarbeitung der Pyritabbrände) in den Laugen bleibt, mit Sicherheit in Aussicht stehe. G. Lunge spricht seine Zweifel darüber aus und glaubt nicht, dass das Ergebniss unter gewöhnlichen Verhältnissen die Kosten lohnen werde, da namentlich, wo mit dem Sulfat der Sodafabriken zu concurriren sei.

Ferd. Fischer[8]) führte eine Arbeit aus über die zur Sodabildung erforderliche Temperatur und die Zusammensetzung der beim Leblanc'schen Processe entwickelten Gase, und zwar in der von Heidenreich geleiteten chemischen Fabrik „Egestorff's Salzwerke“ bei Hannover. Die Temperatur der Sodamasse wurde mit dem elektrischen Pyrometer von Siemens in derselben Weise bestimmt, als früher die Temperatur der Ultramarinöfen festgestellt wurde, die Zusammensetzung der Gase mittels des von Aron ver-

---

1) John W. Dixon, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 892.
2) Pichard, Compt. rend. LXXXIII p. 1104.
3) Jahresbericht 1876 p. 365.
4) Jones, Chemic. News 1877 XXXV Nr. 897 p. 51.
5) Fr. Bode, Dingl. Journ. CCXXV p. 181.
6) Vergl. Jahresbericht 1875 p. 384; 1876 p. 344.
7) Dingl. Journ. CCXXIV p. 198.
8) Ferd. Fischer, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1876 p. 1558; Chem. Centralbl. 1876 p. 810.

besserten Orsat'schen Apparates[1]). Die erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt. Es ist besonders bemerkenswerth, dass nur ein Mal zweifelhafte Spuren Kohlenoxyd aufgefunden werden konnten.

Zeit		Kohlendioxyd	Kohlenoxyd	Sauerstoff	Stickstoff	Temperatur	Bemerkungen
9 U.	10 Min.	16,9	—	6,1	78,0	—	Unmittelbar vor dem Ziehen d. Schmelze
9	30	9,3	—	12,6	78,1	—	5 Min. nachdem neu beschickt war; die Thür zum Vorwärmer offen
9	40	14,5	—	6,9	78,6	—	Thür geschlossen
9	50	14,7	—	6,9	78,4	—	
10	3	17,6	—	5,7	76,7	—	9 Uhr 53 Min. und 10 Uhr wurde die Schmelze umgearbeitet
10	12	16,7	—	5,7	77,6	—	
10	25	14,3	—	7,3	78,4	—	Unmittelbar vor dem Ziehen
10	45.	—	—	—	—	713°	10 Uhr 35 Min. war neu beschickt
10	55	15,7	—	5,3	79,0	—	
11	15	18,1	—	3,3	78,6	779°	
11	30	—	—	—	—	874°	
11	45	15,8	—	6,1	78,1	932°	Etwa 10 Min. nach dem Umarbeiten der Schmelze und kurz vor dem Ziehen
12	28	13,1	—	9,0	77,9	—	10 Min. nachdem der Ofen neu beschickt war
12	36	15,3	—	5,8	78,9	—	
12	55	11,3	—	11,0	77,7	—	
1	10	14,3	0,2	7,6	77,9	—	Unmittelbar nach dem Schüren d. Feuers
1	30	15,5	—	6,9	77,6	—	10 Min. nach dem Umarbeiten d. Schmelze
1	36	13,6	—	8,3	78,1	—	
1	45	8,3	—	12,5	79,2	—	Ofen leer
2	—	14,8	—	6,2	79,0	—	Ofen frisch beschickt

Die Beschickung des Ofens besteht aus 150 Kilo Sulfat, 160 Kilo Kalkstein, 60 Kilo Kohle (9 Proc. Asche). Hieraus werden 240 Kilo Rohschmelze erhalten. Bei der Herstellung derselben werden auf einem Treppenroste im Durchschnitte 96 Kilo Kohle verbrannt.

G. Lunge[2]) erörtert Mactear's (in England patentirtes) Verfahren der Verwerthung der gelben Laugen aus Sodarückständen. Das betreffende Patent datirt vom 8. September 1871; es ist zwar in der deutschen Literatur[3]) nicht ganz übersehen worden, allein man würde aus den spärlichen Notizen daraus wahrlich nicht abnehmen können, dass es sich nicht um einen ephemeren Vorschlag handelt, sondern um ein Verfahren, welches seit jener Zeit fortwährend in

1) Vergl. Jahresbericht 1874 p. 1017; 1875 p. 1188.
2) G. Lunge, Dingl. Journn. CCXXIV p. 202.
3) Jahresbericht 1872 p. 256.

Anwendung geblieben ist, und wonach jetzt zu St. Rollox allein 30 Tonnen Schwefel per Woche, also 1500 Tonnen jährlich, fabricirt werden. Es handelte sich in der Tennant'schen Fabrik nicht sowohl um die Behandlung des frischen, alle Tage entstehenden Auslaugungsrückstandes, sondern um den ungeheuren, seit vielen Jahren bei der Fabrik angesammelten Haufen, Millionen von Tonnen enthaltend, von welchem aus ein gelbrother, stinkender Teich von „gelben Laugen" gespeist wurde, der seinen abscheulichen Inhalt in die Cloaken oder nächstliegenden Wasserläufe so oder so entleeren musste und zu den dringendsten und nur zu begründeten Klagen Anlass gab. Man versuchte darauf Mond's Verfahren anzuwenden — aber nicht mit Erfolg, weil man die Zusammensetzung der Lauge nicht in der Hand hatte. Jetzt wird umgekehrt Mactear's Verfahren auch auf die durch absichtliche Oxydation des Rückstandes nach Mond erhaltenen gelben Laugen angewendet. Mactear's Patent enthält *zwei* Methoden.

Nach der *ersten* mischt er die *„gelben Laugen"* mit Kalk und setzt sie der Wirkung von auf gewöhnlichem Wege erzeugter schwefliger Säure aus. Dies kann in einem hölzernen, mit Rührwerk versehenen Gefässe, oder in einem Thurme geschehen, in welchem die Mischung herabfliesst, während das Gas aufsteigt. Dabei wird schweflige Säure absorbirt und schon etwas Schwefel niedergeschlagen; hauptsächlich wird aber Calciumthiosulfat gebildet; auch etwas Schwefelwasserstoff wird entwickelt. Die erhaltene Lösung wird dann in solchem Verhältnisse mit frischer Schwefellauge gemischt (oder aber die Behandlung mit schwefliger Säure schon bei dem betreffenden Punkte unterbrochen), dass die Analyse auf je 2 Aeq. Schwefelcalcium CaS_2 oder 1 Aeq. Calciumsulfhydrat $Ca(SH)_2$ je 1 Aeq. Calciumthiosulfat CaS_2O_3 nachweist. Augenscheinlich folgt hierin Mactear ganz und gar den Vorschriften von L. Mond, welcher kurz vorher sein Verfahren zu St. Rollox ausgeführt hatte. Ganz dasselbe bezieht sich auf die Zersetzung der so erhaltenen Mischung, welche man mit Salzsäure in mit Rührern versehenen Gefässen versetzen soll, wobei sich Schwefel niederschlägt und Chlorcalcium in Lösung geht, — alles ganz nach Mond's Verfahren (welches Mactear übrigens nicht nennt). Den Schwefelwasserstoff soll man in Kalkmilch oder aber in mit SO_2 gesättigte gelbe Lauge leiten und die erhaltenen Leistungen wie oben verwenden.

Die *andere* von Mactear vorgeschlagene Methode hat sich in der Praxis als besser und billiger herausgestellt und besteht darin, dass man den Kalk ganz weglässt (wodurch ungemein viel Salzsäure erspart werden muss) und die schweflige Säure zunächst von Wasser absorbiren lässt. Die Lösung derselben wird dann in einen hölzernen, mit Rührwerk versehenen Bottich einlaufen gelassen, zugleich mit einem Strome von gelben Laugen und von Salzsäure, wobei die drei Ströme so regulirt sind, dass eben wesentlich nur wie oben (und bei Mond) Chlorcalciumlösung und Schwefelfällung entstehen. Eine Temperatur von 70° in dem Fällungsbottich ist der Reaktion am günstigsten (auch dies hat

Mond gefunden). Ob das Verhältniss der drei Ströme das richtige ist, merkt man schon an dem Geruche; es soll höchst wenig Schwefelwasserstoff entstehen; man geht aber sicher durch folgende (auch von Mond angegebene) Probe: dass die Flüssigkeit, welche in dem Zersetzungsgefäss enthalten ist, mit einigen Tropfen gelber Lauge versetzt, nicht dunkel werden soll (von Schwefelsäure); sonst fehlt es an Säure. Wie man sieht, steht Mactear ganz auf Mond's Schultern, aber neu und sehr anerkennenswerth ist die Behandlung mit schwefliger Säure, um die gelben Laugen zu corrigiren; grade dadurch wird man erst in den Stand gesetzt, solche ältere (nicht willkürlich durch geregelte Oxydation erhaltene) Laugen zu verarbeiten. Der Gedanke ist höchst wahrscheinlich aus Schaffner's Verfahren entnommen, welches freilich mit seinen beiden abwechselnd arbeitenden Kesseln für jene grosse Fabrik zu umständlich sein möchte.

Thomas[1]) will (nach einem französischen Patente) die Sodalaugen mit Zinkoxyd entschwefeln. Das entstandene Schwefelzink wird in ähnlicher Weise wie Blende geröstet und dadurch in Oxyd übergeführt, welches von Neuem zum Entschwefeln dient. (Nicht neu und nicht zweckentsprechend! d. Red.)

Nach einem französischen Patente (vom 20. Januar 1877) stellen Lesage und Comp.[2]) Natriumbicarbonat (neben Ammonnitrat) durch Einleiten von Kohlensäuregas in eine mit kohlensaurem Ammoniak versetzte Lösung von salpetersaurem Natron dar[3]). Auch Kaliumbicarbonat wollen die Patentträger auf diese Weise gewinnen (was jedoch in Folge der minderen Schwerlöslichkeit dieser Verbindung nicht möglich ist. d. Red.).

A. Gautier[4]) studirte das Verhalten des Natriumbicarbonates beim Erwärmen; bei 25° verliert es nichts, bei 30° geht langsam Wasser und Kohlensäure fort, bei 100—110° geht es vollständig in Natriumcarbonat über. Beim Eindampfen einer wässrigen Lösung im luftverdünnten Raum bei 26° kann das Bicarbonat bis zu $^4/_5$ seine Kohlensäure (? d. Red.) verlieren.

Nach *amerikanischen Nachrichten* soll an der Nordseite des Sweetwater in dem durch seine heissen Mineralquellen und Geiser berühmten Territorium Wyoming der Union, dessen „Karlsbad im Grossen“ am obern Yellow-Stone-Fluss vor einigen Jahren vom Congress zum Nationalpark erklärt wurde, ein Sodalager entdeckt worden sein, welches bisher auf über 400 Acres aufgeschlossen ist und angeblich für den Bedarf der ganzen Erde auf mindestens 1000 Jahr genügen soll. Die Soda kommt krystallinisch mit etwas Chlornatrium und Natriumsulfat vermengt vor. Es ist fast überflüssig zu bemerken, dass besagtes Sodalager faktisch nicht existirt oder im günstigsten Falle auf ein mässiges Vorkommen von Trona sich reducirt. (R. Wr.)

1) Thomas, Bullet. de la soc. chim. 1877 Nr. 11 p. 528.
2) Lesage und Comp., Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVII Nr. 11 p. 526.
3) Vergl. G. Th. Gerlach's patentirtes Verfahren, Jahresbericht 1876 p. 446; 1877 p. 288.
4) A. Gautier, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1876 p. 1434.

Rud. v. Wagner[1]) bespricht die unterschweflige Säure und das unterschwefligsaure Natron. Die Verwirrung, die sich seit einiger Zeit in den technischen periodischen Schriften in der Bezeichnung der Natriumverbindungen zweier Schwefelsauerstoffsäuren einzuschleichen beginnt, veranlasste ihn zu nachstehender Notiz. Unter unterschwefligsaurem Natron verstand man bekanntlich bis auf die neueste Zeit das Natriumsalz der Säure $H_2S_2O_3$; man nannte diese Verbindung auch Natriumdithionit, Natriumhyposulfit, und die Verfasser der im J. 1872 herausgegebenen Pharmacopoea germanica (pag. 238) bezeichneten dieselbe mit dem Namen *Natrum subsulfurosum*. Wegen ihrer Anwendung in den Bleichereien und Papiermühlen zur Beseitigung des überschüssig angewendeten Chlores führt das (alte) unterschwefligsaure Natron den Namen Antichlor, obgleich seit der Wiener Weltausstellung von 1873 mehrere deutsche Fabriken ihr Natriumbisulfit unter dieser Benennung in die Welt senden.

Durch die Entdeckung der Säure H_2SO_2 oder SO,H_2O durch P. Schützenberger[2]) ist nun der Name unterschweflige Säure für die Verbindung $H_2S_2O_3$ nicht mehr zulässig. Dazu kommt noch der Umstand, dass die Säure $H_2S_2O_3$ nicht mehr als S_2O_2,H_2O, d. h. als eine in der Reihe vor der schwefligen Säure kommende niedrigere Oxydationsstufe des Schwefels aufzufassen ist, sondern als Schwefelsäure, in welcher 1 Atom Sauerstoff durch 1 At. Schwefel ersetzt ist; ihre Formel ist mithin $SO_2 \left\{ \begin{matrix} OH \\ SH \end{matrix} \right.$, womit alle Zersetzungen der Säure und ihrer Salze im Einklang stehen. Sie kann daher unmöglich noch den Namen unterschweflige Säure führen, sondern muss, wie es hie und da schon geschieht, Thioschwefelsäure genannt werden. Das (alte) unterschwefligsaure Natron hat daher in der Zukunft die Benennung Natriumthiosulfat oder thioschwefelsaures Natron zu erhalten. Verf. schlägt nun vor, in der Fabrikindustrie und im Chemikalienhandel (in ähnlicher Weise wie man das Natriumsulfat schlechtweg Sulfat nennt) das Natronsalz Thiosulfat zu nennen und den Namen Antichlor, um jeder Verwechslung bei der Bestellung und der Anwendung vorzubeugen, für das Natriumsulfit zu reserviren. Der Name Natriumhyposulfit für das (alte) unterschwefligsaure Natron ist selbstverständlich hinfällig, dagegen die Bezeichnung Dithionit zulässig oder wenigstens nicht unrichtig.

Die Säure des modernen unterschwefligsauren Natrons reiht sich den übrigen technisch wichtigern Säuren des Schwefels an und füllt eine bisher bestehende Lücke aus, wie sich aus folgender Zusammenstellung ergibt:

---

1) Rud. v. Wagner, Dingl. Journ. CCXXV p. 382.
2) Compt. rend. 1869 LXIX p. 169.

SO Schwefelmonoxyd oder $SO,H_2O = H_2SO_2$
SO_2 Schwefeldioxyd „ $SO_2,H_2O = H_2SO_3$
SO_3 Schwefeltrioxyd „ $SO_3,H_2O = H_2SO_4$.

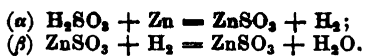
Das erste Glied dieser Reihe ist die unterschweflige Säure Schützenberger's, welche der Entdecker hydroschweflige Säure *(acide hydrosulfureux)* nannte und damit den Anstoss zu Irrungen und Verwechslungen gab[1]). K. Kraut[2]) gab dieser Säure den Namen „wasserschweflige Säure". Ohne allen Zweifel ist aber die neue Säure unterschweflige Säure. Dies erkennt auch Berthelot[3]) in einer vor wenigen Monaten publicirten Arbeit über die thermischen Eigenschaften der neuen Säure an, indem er sagt: *„dans une nomenclature rigoureuse il conviendrait de réserver à cet acide le nom d'acide hyposulfureux"*. Wie aus dem kürzlich erschienenen Lehrbuch der Chemie von H. E. Roscoe und C. Schorlemmer[4]) (Professoren an Owen College in Manchester) zu ersehen, beginnt der Name unterschweflige Säure für die von Schützenberger entdeckte Säure bereits sich einzubürgern.

Es ist auffallend, dass die unterschweflige Säure so lange Zeit übersehen wurde, obgleich viele Reaktionen aus älterer und neuerer Zeit darauf hindeuten, dass die Experimentatoren die neue Säure unter den Händen hatten und zwar dort, wo schweflige Säure mit energisch wirkenden Reduktionsmitteln zusammenkam. So machte bereits im Jahre 1789 Berthollet die Beobachtung, dass sich metallisches Eisen in einer wässerigen Lösung von schwefliger Säure, ohne dass Gas sich entwickelt, löse; 9 Jahre später nahmen Fourcroy und Vauquelin wahr, dass auch Zink und Zinn ohne Gasausscheidung in schwefliger Säure sich lösen. Als Schönbein 1850 eine wässerige Lösung von schwefliger Säure mit phosphoriger Säure zusammenbrachte, erhielt er eine Flüssigkeit, die Indigblau reducirte, wahrscheinlich weil die phosphorige Säure die schweflige Säure zu Schwefelmonoxyd reducirt hatte; beim Erwärmen der phosphorigen Säure mit schwefliger Säure entsteht keine unterschweflige Säure, sondern neben Phosphorsäure Schwefelwasserstoff.

Wie bereits hervorgehoben, war P. Schützenberger 1873 der Erste, welcher die (neue) unterschweflige Säure entdeckte und ihre kräftigen reducirenden Eigenschaften für technische Zwecke zu verwerthen suchte. Sie wird dargestellt, indem man granulirtes Zink (oder Zinkstaub) in einem verschlossenen Gefässe mit einer kaltgesättigten Lösung von schwefliger Säure in Wasser digerirt. Das Zink löst sich auf, ohne dass eine Gasentwickelung stattfindet, und in der Lösung ist unterschwefligsaures Zink (Zinkhyposulfit) enthalten:

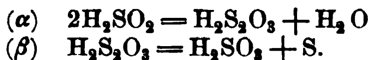
---

1) Jahresbericht 1873 p. 825; 1874 p. 891.
2) Gmelin-Kraut, Anorganische Chemie 1872 Bd. I Abtheilung 2 p. 173.
3) Annal. de chim. et de phys. Mars 1877 T. 10 p. 390.
4) H. E. Roscoe und C. Schorlemmer, Ausführliches Lehrbuch der Chemie. Braunschweig 1877 Bd. I p. 261.



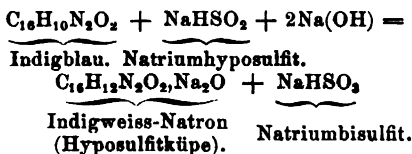
$$(\alpha)\ H_2SO_2 + Zn = ZnSO_2 + H_2;$$
$$(\beta)\ \underbrace{ZnSO_3}_{\text{Zinksulfit.}} + H_2 = \underbrace{ZnSO_2}_{\text{Zinkhyposulfit.}} + H_2O.$$

Zur Herstellung des Natriumsalzes (von der Formel $NaHSO_2$; das zweite Atom Wasserstoff ist nicht durch Metall ersetzbar) digerirt man Zink mit kaltgehaltener concentrirter saurer Natriumsulfitlösung und lässt die Lösung eine Nacht hindurch in einem Eisschrank stehen, wobei sich ein Doppelsalz ($ZnSO_3 + Na_2SO_3$) krystallinisch ausscheidet; die über den Krystallen befindliche Flüssigkeit liefert bei weiterm Abkühlen und längerm Stehen einen aus farblosen Nadeln bestehenden Krystallbrei, die nach dem Auspressen im Vacuum getrocknet werden müssen. Aluminium gibt durch Digestion mit wässeriger schwefliger Säure gleichfalls Hyposulfit. Das Verhalten der unterschwefligen Säure zu Magnesium ist ein ganz eigenthümliches, insofern dieses Metall sich unter reichlicher Gasentwicklung (Wasserstoff, aber kein Schwefelwasserstoff) löst; der hierbei stattfindende Process, über welchen Verf. weitere Mittheilungen sich vorbehält, scheint ein complicirter zu sein. Die wässerigen Lösungen der unterschwefligen Säure und ihrer Salze absorbiren aus der Luft begierig Sauerstoff und gehen dadurch in saure Sulfite über ($NaHSO_2 + O = NaHSO_3$). Durch längeres Aufbewahren geht eine Hyposulfitlösung zum Theil in Thiosulfat über ($2NaHSO_2 = Na_2S_2O_3 + H_2O$). Eine wässerige Lösung der unterschwefligen Säure zersetzt sich ebenfalls nach einigen Tagen schon unter Schwefelmilchbildung; jedenfalls entsteht zunächst Thioschwefelsäure, die aber sofort in schweflige Säure und Schwefelmilch zerfällt:



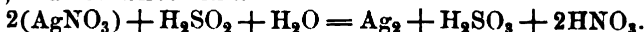
$$(\alpha)\quad 2H_2SO_2 = H_2S_2O_3 + H_2O$$
$$(\beta)\quad H_2S_2O_3 = H_2SO_3 + S.$$

Von dem wichtigen Reduktionsvermögen machten De Lalande und P. Schützenberger zuerst Gebrauch zur Herstellung der Hyposulfitküpe[1]), indem sie eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron mit einem Gemenge von fein gemahlenem Indig und Natron zusammenbrachten:



$$\underbrace{C_{16}H_{10}N_2O_2}_{\text{Indigblau.}} + \underbrace{NaHSO_2}_{\text{Natriumhyposulfit.}} + 2Na(OH) =$$
$$\underbrace{C_{16}H_{12}N_2O_2, Na_2O}_{\text{Indigweiss-Natron (Hyposulfitküpe).}} + \underbrace{NaHSO_3}_{\text{Natriumbisulfit.}}$$

Die Hyposulfitküpe findet an Stelle der Vitriolküpe sowohl in der Färberei als auch beim Drucken mit Indig Anwendung. Die unterschweflige Säure fällt aus Lösungen von Silber- und Quecksilbersalzen Metall, z. B. bei Silbernitrat:



$$2(AgNO_3) + H_2SO_2 + H_2O = Ag_2 + H_2SO_3 + 2HNO_3.$$

---

1) Jahresbericht 1873 p. 825.

Chlorsilber (frisch gefällt) wird durch längere Digestion mit Natriumhyposulfit ebenfalls zu Silber reducirt — eine Reaktion, durch welche das Hyposulfit von Thiosulfat sich unterscheidet. Die Angabe, dass auch aus Kupfersalzlösungen das Kupfer durch Hyposulfit regulinisch ausgeschieden werde, kann Verf. nicht bestätigen; der nach einiger Zeit sich bildende schwarze Niederschlag bestand aus Schwefelkupfer. Kaliumpermanganatlösung wird durch Hyposulfit sofort entfärbt. Es ist vorauszusehen, dass die unterschweflige Säure und deren Alkalisalze noch manche werthvolle Anwendung auf dem Gebiete der chemischen Technologie und der chemisch-technischen Analyse finden werden. (Die von Scurati — Jahresbericht 1875 pag. 616 — gegebene Gleichung, welche die Reduktion des Chlorsilbers durch Hydro- oder Hyposulfit ausdrückt, ist eine irrige und muss in folgende umgewandelt werden:



$$2\ AgCl + NaHSO_2 + H_2O = Ag_2 + NaCl + HCl + H_2SO_3.)$$

R. v. Wagner[1]) hatte Veranlassung sich über die wirthschaftliche Lage der deutschen Sodaindustrie auszusprechen[2]). Er that dies in folgender Weise. Die Produktion an Soda beträgt in den 20 Fabriken des Deutschen Reiches seit einer Reihe von Jahren durchschnittlich im Jahre 1,160,000 Ctr. Die Einfuhr an calcinirter Soda, Aetznatron, krystallisirtem Natriumcarbonat und endlich Natriumbicarbonat betrug auf calcinirte Soda von 90° umgerechnet:

1873	378,169 Ctr.
1874	529,894 „
1875	609,624 „

Der Export geschieht zum grossen Theil von England aus seit etwa 2 Jahren, jedoch auch in nicht unerheblichem Maasse von Belgien (Couillet) und von Frankreich (Varangéville). Das gegenwärtige Siechthum der Sodaindustrie und das Ueberwuchern der englischen Soda auf dem deutschen Markte (die Einfuhr von 1875 betrug nicht weniger als 52½ Proc. der heimischen Sodaproduktion) wird von den deutschen Sodafabrikanten selbst in folgender Weise zu erklären gesucht. Als im J. 1862 der Zoll auf calcinirte Soda von 3 auf 2 Mark und für krystallisirte Soda von 3 Mark auf 75 Pf. ermässigt wurde, da äusserte sich die Wirkung dieser Maassregel nicht sofort in einer die zollverbündete Sodaindustrie beschädigenden Weise. Die Marktpreise für Soda waren in den Industriestaaten Centraleuropas so ziemlich gleich, und die auf den Export angewiesene britische Sodafabrikation fand auf den Märkten der Vereinigten Staaten reichen und lohnenden Absatz. Als jedoch der Congress in Washington mit einer fast unübersteigbaren Schutzzollmauer

1) R. v. Wagner, Dingl. Journ. CCXXIII p. 302 (Deutsche Industriezeit. 1877 p. 72; Industrie-Blätter 1877 Nr. 29 p. 257).
2) Vergl. Jahresbericht 1876 p. 372.

die Osthäfen der Union vom Auslande abschloss und nach und nach eine einheimische Sodaindustrie in Philadelphia, Pittsburg und andern grossen Städten der Union zu entstehen anfing, machte die englische Sodaproduktion, die inzwischen gigantische Dimensionen angenommen und nun ihr Absatzgebiet in Nordamerika zum grössten Theile eingebüsst, auf dem deutschen Markte sich zum Nachtheile der vaterländischen Industrie geltend. Die Preise fielen in den J. 1867 bis 1870 um 25 bis 30 Proc., und nur mit Aufgebot aller Kräfte konnten selbst ältere deutsche Alkaliwerke sich schwimmend erhalten. Der grosse industrielle Aufschwung nach Beendigung des deutschfranzösischen Krieges kam auch der deutschen Sodaindustrie zu statten. Man würde sich jedoch irren, wollte man annehmen, dass die hohen Sodapreise in den J. 1871 bis 1873 der Ausdruck grossen Gewinnes gewesen seien, da in derselben Zeit die Preise der Rohstoffe und die Arbeitslöhne um 50, ja an vielen Orten um 100 Proc. stiegen. Die von einigen deutschen Alkaliwerken damals gezahlten ansehnlichen Dividenden stammen, wie mit Bestimmtheit behauptet wird, nicht aus dem Sodaconto, sondern sind zurückzuführen auf die mit der Fabrik mitunter verbundene Glas- und Farbenfabrikation, zuweilen aber auch auf vortheilhafte Kontrakte für Kohlenlieferungen, welche zur Zeit der Kohlenbaisse abgeschlossen waren und über die magere Zeit der Kohlenhausse hinweghalfen. Die Brennstofffrage bildet aber bekanntlich einen Hauptfaktor in der Sodaindustrie.

Im J. 1873 wurde der Eingangszoll auf calcinirte Soda von 2 Mark auf 75 Pf. herabgesetzt und dadurch demjenigen der krystallisirten Soda (trotz der 54 Proc. Wasser, welche dieselbe enthält) gleichgestellt. Diese Zollermässigung traf zusammen mit der verhängnissvollen industriellen Krise, mit dem Börsenkrach und dem allgemeinen Rückgange der Industrie und äusserte sich, da gleichzeitig die Frachten um 20 Proc. und mehr noch erhöht wurden, um so drastischer. Die englische Sodafabrikation machte erfolgreiche Anstrengungen, um auf dem deutschen Sodamarkt als Gebieterin aufzutreten. Die Preise der Soda gingen von 15 auf 11 Mark zurück, und in einigen Sodafabriken Deutschlands, in denen unter solchen Verhältnissen die Selbstkosten nicht mehr gedeckt werden konnten, hörte man auf zu produciren. Sind nun auch unterdessen die Preise der Rohstoffe nicht unerheblich gefallen, so stellen sie sich doch immer noch höher als in England, und die Arbeitslöhne, die seit 1870 um mehr als die Hälfte gestiegen sind, weisen in neuerer Zeit nur einen geringen Rückgang nach und stehen den englischen Löhnen fast durchweg gleich. Der Vortheil wohlfeiler Arbeitskraft, welchen die deutsche chemische Industrie bis zum Ausgang der 60er Jahre vor der englischen voraus hatte, existirt heute nicht mehr. Der Arbeitslohn wird in Deutschland kaum eine Abschwächung erfahren; dazu kommt noch der für deutsche Verhältnisse ungünstige Umstand, dass man in den englischen Fabriken in neuerer Zeit zum Ersatze der Handarbeit maschinelle Vorrichtungen — es sei hier nur der

rotirenden Sodaöfen und der mechanischen Aufzüge[1]) gedacht — in grossem Maassstabe einführt, die eben nur bei der Massenproduktion Englands möglich sind. Dadurch werden nun die Kosten für den Arbeitslohn beträchtlich verringert. Es liegt auf der Hand, dass die auf kleinere Verhältnisse berechnete, nur für das Zollinland arbeitende deutsche Sodafabrikation die den mechanischen Theil betreffenden Neuerungen naturgemäss nur langsam adoptiren kann.

Von grösserer Tragweite als die Preise der Arbeitslöhne sind die Preise für Rohstoffe, von welchen man 8,5 bis 9,5 Ctr. für 1 Ctr. Soda bedarf. In dieser Hinsicht ist England gewaltig bevorzugt. Die Sodaindustrie Englands hat sich, wie bekannt, an zwei Hafenplätzen, nämlich Newcastle im Osten und Liverpool im Westen, concentrirt. Die grossen Flüsse Tyne und Mersey sind mit weit in das Land hineinreichenden Kanälen verbunden. Am Tyne befinden sich 18 Sodafabriken, von welchen einige 6 Mal so viel Soda darstellen, als die bedeutendsten Fabriken des Deutschen Reiches[2]). Die überaus vortheilhafte Lage der Sodafabriken Englands an den Wasserstrassen, welche das milde englische Klima auch während der Wintermonate offen lässt[3]), gestattet nun, sämmtliche Rohstoffe, soweit dieselben nicht an Ort und Stelle sich finden, durch wohlfeile Wasserfracht zu beziehen. Die Rohstoffe werden billigst geliefert, die vortreffliche ausgesiebte Würfelkohle kostet in

1) Nach Angaben des Herrn Generaldirektors R. Hasenclever producirt ein einziger rotirender Ofen, welcher 200 Tonnen Sulfat pro Woche zersetzt, mehr als in irgend einer deutschen Fabrik an Soda dargestellt wird. Die mechanischen Aufzüge, welche in England angewendet werden, um Lasten zu heben und umzustürzen, welche in Deutschland aufgeschaufelt und getragen werden, können bei uns nur dann zur Verwendung kommen, wenn genügende Massen zu bewegen sind.

2) Die drei Fabriken am Tyne Allhusen, Jarrow und Tennant stellen (nach R. Hasenclever) grade so viel Soda dar, als die 20 deutschen Fabriken zusammengenommen. Der Tyne ist bis zu seiner Mündung auf 6 Meter Tiefgang ausgebaggert und durch zwei in das Meer führende Mauern vor Versandung geschützt. Das Ausladen aus den Schiffen geschieht mittelst grosser hydraulischer Maschinen und zum kleinen Theile mit Dampfkrahnen. Wie verschieden sind die deutschen Ausladevorichtungen von den englischen und wie beschädigend für die deutsche Sodaindustrie, welche gerade, weil es sich um Vereinigung von örtlich getrennten vier Rohstoffen von verhältnissmässig geringerm Werth handelt, in erster Linie getroffen wird.

3) Bei der Beleuchtung der Industrieverhältnisse Englands und deren Vergleichung mit denen des Deutschen Reiches wird dem klimatischen Einflusse auf das Industrieleben nicht immer hinlänglich Rechnung getragen. Wie E. Engel in dem Berichte der Commission für die Ausbildung der Gewerbestatistik hervorhebt (Berlin 1871 S. 4), ist der Golfstrom, welcher Englands Küsten bespült und dieselben mit einer permanenten Warmwasserheizung umgibt, auf dessen Industrie von gewaltigem Einflusse. In Folge dieses Naturfaktors sind die Wasserstrassen in jeder Jahreszeit offen, und sieht man dort eine Menge industrieller Verrichtungen, selbst Dampfmaschinen mit Kesselanlagen, fast ganz im Freien stehen, während die nämlichen Betriebsstätten im Deutschen Reiche sorgfältig unter Dach und Fach gebracht werden müssen und deshalb weit grösseres Anlagekapital und einen ansehnlichen Unterhaltungsaufwand erfordern.

Liverpool und Newcastle 27 bis 30 Pf. pro Ctr. frei Fabrik. Für Salz zahlt Liverpool 30 Pf. und Newcastle 60 Pf., während z. B. die Sodafabriken Rheinland-Westphalens für brauchbare Kohle 50 Pf., für Salz 75 bis 80 Pf. zahlen müssen[1]). Zur Herstellung von 1 Ctr. Soda braucht man aber 1,5 Ctr. Salz und 5 Ctr. Kohlen. Allerdings hat Newcastle keinen Kalkstein; allein die vielen von dort nach London gehenden Kohlenschiffe nehmen als Ballast auf der Rückreise die Kreide aus Dover mit, so dass der englische Fabrikant nur 10 Pf. für den Centner Kalkstein zahlt. Die Pyrite, die man früher aus Westphalen entnahm, werden gegenwärtig aus Spanien bezogen. Der spanische Schwefelkies kostet in Newcastle nur 1,06 bis 1,20 Mark frei Fabrik, hat einen höheren Schwefelgehalt als der Pyrit Westphalens und enthält ausserdem Kupfer und etwas Silber, welche in den benachbarten metallurgischen Werken gewonnen werden. Der westphälische Pyrit kostet der Fabrik dagegen 1,40 bis 1,70 Mark. Der deutschen Sodaindustrie kommen mithin alle Rohstoffe, obgleich dieselben im Inlande sich finden, bei dem Mangel an Kanälen und in Folge der hohen Eisenbahnfrachten, weit höher zu stehen, als es bei der englischen Sodafabrikation der Fall ist. Auf 1 Ctr. Soda berechnet, beträgt die Differenz in den Kosten für die Rohstoffe in den bestsituirten deutschen Fabriken nicht weniger als 2,8 bis 2,0 M. bei einem Preise von 10,80 M., zu welchem englische Soda von 90 Proc. in Deutschland incl. Fracht und Eingangszoll abgegeben wird.

Eben so vortheilhaft wie für die Produktion sind auch die Bedingungen für den Absatz der englischen Soda. Neben den zahlreichen Kanälen, dem billigen Eisenbahntarif und der Küstenschifffahrt gewährt die geographische Lage der englischen Produktion Vortheile, denen gegenüber die deutsche Sodaindustrie machtlos dasteht. Der insulare Charakter Englands eröffnet der englischen Fabrikation den Weltmarkt und gestattet ihr, den Markt je nach den Constellationen zu wechseln und sich denjenigen herauszusuchen, welcher für den Augenblick am günstigsten erscheint. Die Schiffe von Newcastle fahren eben so billig nach Rotterdam wie nach Stettin und andern deutschen Hafenplätzen und bringen dann die Soda auf wohlfeilem Wasserwege ins Innere des Landes. Wo es an Flüssen und Kanälen gebricht, und zum Theil in Concurrenz mit denselben, treten die Bahnverwaltungen mit billigen Ausnahmetarifen an den Importeur heran. Die Spesen von Newcastle bis Cöln betragen nur 80 bis 90 Pf. pro Centner, und zu gleichem Satze geht englische Soda auf dem Wasserwege nach Berlin, während die Fracht vom Rhein nach Berlin 1,80 M. für Waggonladuug, 2,80 M. für Stückgut kostet.

---

1) Diejenigen Sodafabriken Englands und Frankreichs (in letzterm Lande die Fabrik zu Varangéville bei Nancy), welche den Solvayprocess zur Sodadarstellung anwenden und eine gesättigte Soole benutzen, zahlen sogar nur 1 Mark pro Tonne Salz, welches in der Soole enthalten ist.

Aus diesem Grunde glauben die deutschen Sodafabrikanten, dass, wenn ihrer Industrie der zur Zeit noch bestehende Zoll entzogen würde, dieselbe der Verkümmerung, resp. der Vernichtung anheimfalle. Es sei auch nicht zweifelhaft, dass die nach dem Wegfall des Sodazolles erwarteten billigen Sodapreise nicht eintreten werden. Sei erst die deutsche Soda vom Markte verdrängt und der deutsche Sodaconsument vom Auslande abhängig, so werde England in kürzester Frist den Preis der Soda diktiren. Endlich sei vorauszusehen, dass der Zwischenhandel sich der Soda bemächtigen werde; die Folge davon würde sein, dass die Differenz des Zolles von 75 Pf. der Consument, der bisher Abnehmer einer deutschen Fabrik war, in Zukunft, nach dem Wegfall der Zölle an den Zwischenhändler, an den Spediteur zu zahlen haben werde.

Ist es nun nach den vorstehenden, auf Aeusserungen der deutschen Sodafabrikanten gestützten Erörterungen nicht dem geringsten Zweifel unterworfen, dass Deutschland die Soda nie und nimmermehr so wohlfeil wie England zu produciren vermag, so entsteht doch die Frage, ob die Reichsregierung der Sodaproduktion des Deutschen Reiches nach wie vor Schutz gewähren und die Erzeugung von Soda innerhalb des deutschen Zollgebietes erhalten will, oder ob es vortheilhafter wäre, wenn der schützende Zoll beseitigt und dadurch den Sodaconsumenten Gelegenheit geboten wäre, seine Soda vom Zollauslande wohlfeiler sich zu verschaffen. Ohne Widerrede wäre diese Frage vom wirthschaftlichen Standpunkte aus einfach dahin zu beantworten, dass dem Consumenten von Soda durch den von allen beengenden Fesseln befreiten Handel nach Belieben die Soda, wie es ihm eben passt, aus Deutschland, England, Belgien, oder Frankreich zu beziehen, erlaubt sein müsse. Nach der Meinung der deutschen Sodafabrikanten, die, was bei der Beurtheilung der vorliegenden Frage nicht ausser Acht gelassen werden darf, durchweg nach Leblanc's Verfahren arbeiten, kommt aber keineswegs allein das Interesse der Sodaconsumenten in Betracht. Der Leblancprocess producirt als Hauptprodukte nicht nur Soda, Krystallsoda und Aetznatron, sondern auch Salzsäure, und die Produktion dieser letztern, die auf andere Weise nicht in ausreichender und billiger Weise zu beschaffen sei, wäre es, die an maassgebender Stelle für die Erhaltung der deutschen Sodaindustrie plaidiren sollte. Ebenso wie die Soda ist auch die Salzsäure für eine grosse Anzahl von Gewerbszweigen absolut unentbehrlich. Da nun diese Säure einen weiten Transport nicht erträgt, so würde die Vernichtung der deutschen Sodaindustrie eine ausserordentliche Preiserhöhung der Salzsäure zur natürlichen Folge haben — ein Umstand, welcher wiederum die Salzsäureconsumenten (Alizarinfabriken, Rübenzuckerfabriken, Salmiakfabriken, die hydrometallurgische Kupfergewinnung u. s. w.) empfindlich beschädigen würde. Gegen diese letztere Befürchtung lässt sich vom technologischen Standpunkte nun entgegnen, dass eine Preissteigerung der Salzsäure überhaupt unvermeidlich erscheint, wenn die Fabrikation der Ammoniaksoda in derselben Progression zunimmt, wie dies seit 3 bis 4 Jahren der Fall ist.

Heute fabricirt man in Centraleuropa bereits 1 Million Centner Ammoniaksoda und von zwei Seiten schon, von Belgien und Frankreich aus, tritt diese neue Sodasorte in das deutsche Zollgebiet, um hier neben der englischen Soda dem heimischen Fabrikate Concurrenz zu machen. Das Ammoniakverfahren wird seltsamer Weise in vielen deutschen Kreisen noch gewaltig unterschätzt, und doch klopft es schon gebieterisch an die Pforte mancher Leblanc-Sodafabrik, derselben zurufend: „*Ote-toi, que je m'y mette*". Dieses Verfahren, dessen Erfinder in Deutschland für seine Apparate kein Patent erhalten konnte, wird nach und nach auch im deutschen Zollgebiete Fuss fassen, dadurch zur Verringerung der Produktion an Leblancsoda beitragen und den Werth der Salzsäure namhaft erhöhen. Ein in England seit Jahren etablirter und wohlbekannter hochachtbarer deutscher Sodafabrikant (L. Mond) äusserte sich vor einiger Zeit über das Ammoniakverfahren und dessen Zukunft u. a., dass, wie er glaube, im günstigsten Falle der Ammoniakprocess sich ausdehnen werde, bis der heute noch fabricirte Ueberschuss an Salzsäure unterdrückt ist; dadurch werde der Preis dieser Säure der Art sich reguliren, dass beide Processe mit gleichem Vortheil neben einander arbeiten werden. Selbstverständlich ist dabei stillschweigend vorausgesetzt worden, dass im Grossen die Salzsäure nun einmal nicht anders als bei der Sulfatbereitung hergestellt werden könne — ein Satz, der nicht ganz stichhaltig ist. Weil in Folge der enormen Entwicklung des Leblancprocesses eine Ueberproduktion von Salzsäure stattfand, so war keine Veranlassung vorhanden, sich nach andern Salzsäurequellen umzusehen. Träte nun der Fall ein, dass die nach althergebrachter Weise erhaltene Salzsäure dergestalt im Preise stiege, dass eine Beschädigung der Interessen der Salzsäureconsumenten ernstlich zu befürchten wäre, nun so würde die technische Chemie in kürzester Frist Mittel an die Hand geben, nach neuen Principien Salzsäure herzustellen. Die Fabrikation von Salzsäure aus dem beim Solvayprocess abfallenden Chlorcalcium (nach einer Modifikation des Hargreaves'schen Sulfatverfahrens) ist nur noch eine Frage der Zeit[1]). Wer wollte ferner zweifeln, dass wir in dem Stassfurter Chlormagnesium eine Salzsäurevorrathskammer haben, welche der Lenker der Geschicke der deutschen chemischeu Grossindustrie gewiss zur rechten Zeit dem Darbenden öffnen wird.

G. Lunge[2]) der gründliche und gewiegte Kenner der englischen und deutschen Sodaindustrie, nimmt die Gelegenheit wahr, auch seinerseits über die angeregte hochwichtige Frage sich zu äussern. Mit dem grössten Theil des Inhaltes der Wagner'schen Abhandlung sei er durchaus einverstanden. Auch ihm habe sich die Ueberzeugung aufgedrängt,

1) Seitdem obiger Aufsatz geschrieben, ist es in der That E. Solvay (in Brüssel) gelungen, aus dem abfallenden Chlormagnesium mit Erfolg Salzsäure und Chlor darzustellen. Das betreffende Verfahren, über welches vor der Hand keine Details gegeben werden können, ist in den meisten Staaten patentirt worden. (R. Wr.)

2) G. Lunge, Dingl. Journ. CCXXIV p. 321.

dass unter den jetzigen Verhältnissen die deutsche Sodaindustrie, wenn sie den Schutzzoll verliere, nach menschlicher Berechnung von der englischen erdrückt werden müsse, bis auf wenige örtliche Ausnahmen. Für die Ueberlegenheit der Engländer in diesem Felde hätte er noch weitere Erklärungsgründe anführen können als v. Wagner, glaube dies aber kaum nöthig zu haben und will nur eines noch erwähnen, nämlich dass einer der Hauptgründe der billigeren englischen Soda-Arbeit die Concentration desselben auf bestimmte Lokalitäten und in zum Theil enorm grossen Fabriken ist (die kleinern Fabriken fangen auch in England schon an einzugehen), während in Deutschland eine Concentration aus vielen Gründen wohl unmöglich und mit Rücksicht auf die consumirenden Industrien auch im höchsten Grade unerwünscht wäre. Die letztern sind in England ebenfalls meistens an denselben wenigen Orten, oder doch ganz in der Nähe derselben, wie die chemischen Fabriken concentrirt, und diese haben, wegen ihrer Nachbarschaft mit der See, die ganze Welt als Kunden für den Export nebenbei vor sich liegen; in Deutschland dagegen ist die Soda, Schwefelsäure, Salzsäure etc. consumirende Industrie über das ganze Land zerstreut, und wird sich auch das für den Export ungünstige Verhältniss nie ändern können, da wir eben kein insulares, sondern ein continentales Volk sind, welchem grade da, wo es Seebord hat, die Kohlen zur kräftigen Entwickelung seiner Industrie fehlen. Es sei also völlig den realen Verhältnissen entsprechend, dass eine grössere Anzahl kleiner Fabriken über das Land zerstreut sind, weniger noch wegen der leichter transportablen Soda, oder selbst des Chlorkalkes, als wegen der Säuren, deren Transport auf längere Strecken sie so vertheuern würde, dass die auf sie angewiesenen Industrien dann einfach aufhören müssten. Es ist nach der Ansicht Lunge's in wirthschaftlicher Beziehung von viel grösserer Bedeutung, dass dieser Fall nicht eintrete, als dass die Consumenten etwas billigere Soda erhielten; sie selbst würden das wahrscheinlich zugeben. Dann ist es auch gar nicht, wie Wagner bereits gesagt, mit irgend welcher Bestimmtheit anzunehmen, dass die Aufhebung des Schutzzolles von 0,75 Mark pro Centner den Consumenten zu Gute kommen würde; die Engländer, die Kommissionäre u. A. wollen und werden daran auch ihren Antheil nehmen, und dies um so sicherer, je mehr die einheimische Sodaindustrie ihre Concurrenzfähigkeit einbüsst. Verf. fühlt sich nicht competent zu beurtheilen, ob der deutschen Sodaindustrie mehr durch Beibehaltung des Schutzzolles oder durch eine sehr gründliche Ermässigung der Frachten für Rohmaterialien besser geholfen werden kann; dies kann nur derjenige, welcher mitten in den Verhältnissen steht und das nöthige umfangreiche Zahlenmaterial vor sich hat. Aber es scheine unläugbar, dass, wenn nicht auf eine oder die andere Weise geholfen wird, die schon jetzt trostlose Lage vieler deutschen Sodafabriken nach Aufhören des Schutzzolles zu deren gänzlichem Eingehen führen wird, und dass damit eine grosse Calamität namentlich für die Consumenten von Salzsäure eintreten wird. Der in dem Wagner'-

schen Aufsatze dafür gespendete Trost sei doch nur ein sehr leidiger. Er sagt, die technische Chemie würde in dem eben erwähnten Falle in kürzester Frist Mittel an die Hand geben, nach neuen Principien Salzsäure herzustellen. Ja, aber mit welchen Kosten! Seien doch bis jetzt alle Versuche, z. B. aus Chlormagnesium Salzsäure in lohnender Weise darzustellen, selbst da völlig gescheitert, wo man ihrer in der That bedurfte, und schon die unter allen Umständen bis zur Entwicklung eines neuen Verfahrens nöthige Zwischenperiode einer enormen Preissteigerung der Salzsäure würde den betreffenden Industrien unheilbare Wunden schlagen [1]).

Am wenigsten kann sich Verf. mit der von Wagner geäusserten Anschauung befreunden, die Salzsäure-Calamität müsse ohnehin darum bald eintreten, weil das Leblanc'sche Sodaverfahren einmal bestimmt sei, dem Ammoniakverfahren seinen Platz zu räumen. Man könnte den Satz direkt umkehren und sagen: grade darum werde das Ammoniakverfahren das Leblanc'sche nicht in umfangreichem Maassstabe verdrängen können, weil eben Salzsäure absolut nöthig ist und doch Niemand gezwungen werden kann, sich lieber auf Ausstudirung eines neuen Salzsäure-Gewinnungsverfahrens zu verlegen, als einfach die lohnende Salzsäure neben Leblanc'scher Soda zu produciren, selbst wenn letztere an sich theurer als Ammoniaksoda wäre. Sei es ja doch ein offenes Geheimniss, sowohl in Deutschland als in England, dass schon längst der Gewinn der Sodafabriken wesentlich von der Salzsäure, respektiv ihren Abkömmlingen (Chlorkalk etc.) abhängt, während das Sodaconto häufig gradezu mit einem Verlust abschliesst. Aber bis jetzt ist auch der Beweis, dass das Ammoniakverfahren billiger arbeite als das alte, durchaus nicht erbracht worden. Schon das merkwürdige, seit Jahren um dieses Verfahren verbreitete Geheimniss — die spärlichen Nachrichten, welche darüber in die Oeffentlichkeit dringen, deuten auf noch nicht überwundene Schwierigkeiten. Es scheine, dass keine einzige Fabrik, ausser der Solvay'schen und vielleicht der englischen, je nach Solvay's Methode gearbeitet hat; da nun dieselbe überhaupt das Princip des Verfahrens gar nicht berührt und sich nur auf Apparate bezieht, welche, soweit sie bekannt wurden, schon zum Theil wenigstens als unbrauchbar erkannt worden sind, und da ferner faktisch gute Ammoniaksoda mit andern von Solvay's ganz verschiedenen Apparaten bereitet wird, so dürfte wohl v. Wagner's Vorschlag [2]), den Ammoniakprocess als „Solvayprocess" zu bezeichnen, nicht viel Anklang finden. Namentlich hat man statt des complicirten und sich leicht verstopfenden Solvay'schen Thurmes die einfache und viel näher liegende Einrichtung angewendet, das Kohlensäuregas successiv durch mehrere geschlossene Kästen mit Chlornatrium-Ammoniaklaugen zu leiten und

1) Es ist wiederholt daran zu erinnern, dass G. Lunge obigen Satz vor dem Bekanntwerden des neuen Verfahrens der Verwerthung des Chlorcalciums zur Salzsäure- und Chlorherstellung (Patent Solvay) niedergeschrieben.

2) Jahresbericht 1876 p. 334.

dieselben in systematischer Weise wie Soda-Auslaugekästen ein- und auszuschalten. Aber so wie so scheine es einen Haken zu haben; sonst könne man es sich nicht erklären, warum die meisten deutschen, französischen und englischen Sodafabrikanten von dem Ammoniakverfahren überhaupt nichts wissen wollen, sondern auch die Mehrzahl (? d. Redakt.) derjenigen, welche es eingeführt haben, wieder davon abgegangen sind. Ferner höre man, dass im besten Falle noch 5 Proc. Ammoniak verloren gehen, — ein Betrag von dem Lunge schon in einer frühern Publikation [1]) erwähnt habe, dass er die umfassende Ausbreitung des Ammoniakverfahrens an sich unbedingt hindern müsse, weil das ohnehin schon immer theurer werdende Ammoniak aus Gaswasser dann einfach nicht mehr ausreicht. Wenn man etwa darauf antworten wollte, dass sich bei Bedarf danach schon weitere Ammoniakquellen ausfinden lassen werden, so sei damit nichts gesagt, so lange nicht nachgewiesen wird, dass diese neuen Quellen ebenso billig als das Gaswasser sind; wenn sie zu theures Ammoniak liefern, so genügen schon die 5 Proc. Verlust, um die Ammoniaksoda theurer als die Leblancsoda zu machen. Man dürfe auch nicht vergessen, dass prakticable neue Ammoniakquellen, trotz dem seit einigen Jahren auf das doppelte früherer Jahre gestiegenen Preise des schwefelsauren Ammoniaks, noch nirgends angegeben worden sind. So lange aber nicht das über dem Ammoniakverfahren schwebende Geheimniss gelüftet und die oben angeführten Thatsachen wirklich ausreichend erklärt worden sind, werde man es der technischen Welt nicht verdenken können, wenn sie ihre reservirte Haltung in dieser Beziehung noch nicht aufgeben will. Vor allem aber könne man es den deutschen Sodafabrikanten nicht zumuthen, der Concurrenz der übrigens nicht mit dem Ammoniakverfahren arbeitenden Engländer dadurch zu begegnen, dass sie mit Aufopferung ihrer sämmtlichen jetzigen Fabrikationsanlagen zu dem letztern übergehen, ehe es seine Berechtigung in andern als lokalen Verhältnissen mit grösserer Bestimmtheit als bis jetzt bewiesen hat. —

Als Beitrag zur Statistik der Sodaindustrie des Deutschen Reiches kann nachstehende amtliche Notiz [2]) über die Abgabe von Salz an Soda- und Glaubersalzfabriken im Jahre 1875 gelten. Es erhielten Salz (Steinsalz und Siedesalz)

1. Preussen	Zahl der Empfänger	
1. Brandenburg	1	14,766 Ctr.
2. Pommern	2	98,465 „
3. Schlesien	1	120,000 „
4. Sachsen	5	169,680 „
5. Hannover	5	94,725 „
6. Westfalen	4	116,763 „
7. Hessen-Nassau	2	103,278 „
8. Rheinprovinz	11	285,917 „
	31	1,003,594 Ctr.

1) Jahresbericht 1875 p. 372.

2) Vierteljahrshefte zur Statistik des Deutschen Reichs für das Jahr 1876, Berlin 1876 IV p. 81.

	Zahl der Empfänger		
2. Sachsen . . .	2	92,934	Ctr.
3. Württemberg . .	1	10,269	"
4. Baden	3	158,489	"
5. Hessen	1	45,067	"
6. Thüringen . . .	8	48,647	"
7. Braunschweig . .	1	29,160	"
8. Anhalt	1	9624	"
9. Elsass-Lothringen	3	197,406	"
Summa	46	1,535,190	Ctr.
im Jahre 1874		1,637,212	"

Literatur.

1) Charles Kingzett, The History, Products and Processes of the Alkali Trade including the most Recent Improvements. London 1877. Logmans, Green and Co.

Salpetersäure.

G. Lunge[1]) lieferte Beiträge zur Bestimmung der Salpetersäure und der salpetrigen Säure. Bei Gelegenheit der Vorarbeiten zu einem Studium der Einwirkung von schwefliger Säure auf Nitrose (die im Gay-Lussac'schen Salpetergas-Aufhalter der Schwefelsäurefabriken erhaltene Auflösung von Nitrosulfonsäure $SO_2(OH)(NO_2)$ in Schwefelsäure) stiess Verf. auf eine Anzahl von Widersprüchen in den früher über diesen Gegenständen gemachten Angaben, welche ihm theilweise auf der Anwendung mangelhafter analytischer Methoden zu beruhen schienen. Er sah sich daher genöthigt, die hier in Frage kommenden Bestimmungsmethoden einer genauen Prüfung zu unterziehen. Die Ergebnisse seiner Arbeit theilt er im Folgenden mit.

α) Bestimmung der Salpetersäure. Verf. fand in 9 Versuchen, dass die Bestimmung der Salpetersäure durch Oxydation einer bekannten Menge von Eisen und Rücktitrirung des oxydirten Eisens mit Chamäleon genaue Resultate gibt, selbst wenn man in einfacherer Weise als Fresenius verfährt, nämlich mit gemessenen Mengen von einer gegen das Chamäleon abgestimmten, sauren Lösung von Eisenvitriol, und in einem Kolben mit Kautschukventil, aber ohne Kohlensäurestrom, arbeitet. Jedoch dauert der Versuch höchst unbequem lange, wenn nicht ein sehr grosser Ueberschuss von Schwefelsäure vorhanden ist; mindestens 20 Gewichtsprocente H_2SO_4 auf 100 Theile der Gesammt-Flüssigkeit. Dagegen fand er bei 6 Versuchen mit der, ganz genau nach der Vorschrift der Siewert'schen Methode (Reduktion in alkalischer Lösung durch

1) G. Lunge, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 1073; Dingl. Journ. CCXXV p. 182 und 284; Chemic. News 1877 XXXV Nr. 917 p. 263.

Zink und Eisen)[1] stets viel zu niedrige Resultate, nämlich 16—26 Proc. zu wenig, obwohl er $2^1/_2$ bis 4 Stunden auf jeden Versuch verwendete, in einigen Fällen auch vorher noch längere Zeit in der Kälte stehen liess. Ein Verlust an Ammoniak durch unvollständige Austreibung oder Condensation fand nie statt; auf der andern Seite war aber gegen ein Ueberspritzen von fixem Alkali in vollständigster Weise Vorsorge getroffen, und mag grade die nicht völlige Beobachtung dieses Umstandes in manchen Fällen Anderen höhere Resultate als dem Verf. gegeben haben. Auch die Modifikation von Hager[2]) und die ursprüngliche Methode von F. Schulze[3]) gaben kein besseres Ergebniss. Mit des Verf.'s Resultaten sind Beobachtungen von Finkener, Hager, Wolf u. A. in Uebereinstimmung und wenn auch wieder andere Chemiker mit der Siewert-schen Methode genaue Resultate erhalten haben, so muss man doch constatiren, dass die Methode, auch bei scrupulöser Einhaltung der dafür publicirten Vorschriften, nicht immer richtige Resultate gibt, und sich daher vor allem nicht dazu eignet zur Controle anderer Methoden benutzt zu werden, wie dies mehrfach geschehen ist. Die Eisenvitriol-Methode (verbessertes Pelouze'sches Verfahren) ist daher grade in streitigen Fällen unbedingt vorzuziehen.

β) Bestimmung der salpetrigen Säure. Hier sind die Differenzen in den Angaben verschiedener Chemiker für verschiedene Untersuchungsmethoden noch grösser; vermuthlich weil man viel seltener die Methoden mit einem Ausgangsmateriale von absolut sicherer Zusammensetzung controlirt hatte. Als solches diente dem Verf. salpetrigsaures Silber, zweimal umkrystallisirt und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet; seine völlige Reinheit wurde durch Glühen und Wägen des Silbers erwiesen (0,4780 nach dem Glühen = 0,3357, ber. 0,3352; 0,5057 geglüht = 0,3532, ber. 0,3546). Damit wurde künstliche Nitrose hergestellt, indem je 5 Grm. des Salzes in 500 Cubikcentim. reiner, concentrirtester, von Stickstoffverbindungen freier Schwefelsäure von 1,842 Volumgewicht aufgelöst wurden, mit der Vorsicht, dass das Salz erst auf dem Boden des Gefässes in Berührung mit der Schwefelsäure kam, also die frei werdende N_2O_3 eine hohe Säureschicht passiren musste; dabei wurde sie so gut wie ganz absorbirt und nur eine oder zwei Blasen verloren. Die Flüssigkeit war vollständig klar, indem das Silbersulfat sich vermuthlich zu einem sauren Salze löste, und zeigte ein Volumgewicht von 1,851. Für die Bestimmung der N_2O_3 in dieser „Silbernitrose" zeigte sich von den untersuchten Methoden allein zuverlässig die Anwendung des von Feldhaus zuerst empfohleneu Kaliumpermanganats, aber nicht dann, wenn man dasselbe in die Nitrose einlaufen liess, sondern nur, wenn man umgekehrt operirte und die Nitrose in verdünntes Chamäleon laufen lässt. Im ersteren Falle tritt bei der Verdünnung

1) Vergl. Annal. der Chemie u. Pharm. CXXV p. 293.
2) Zeitschrift für analyt. Chemie X p. 334.
3) Jahresbericht 1861 p. 190.

der Nitrose Verlust durch Entweichen von NO ein; die Angabe von Cl. Winkler[1]) dass man keinen Verlust erleide, wenn man die Nitrose mit dem vierfachen Volum concentrirter reiner Schwefelsäure mische, in viel Wasser giesse und dann mit Chamäleon austitrire, fand sich nicht bestätigt. (Je 20 Nitrose verbrauchten 4,5—4,5—4,4—4,1—4,1—4,0—4,4 Cubikcentim. Chamäleon, statt 5,2, wobei die Verdünnungen, Temperaturen u. s. w. verschieden gewählt werden.) Wenn dagegen die Nitrose aus einer Bürette zu dem Chamäleon gesetzt wird, so wird durch den Ueberschuss des letzteren die aus jedem Tropfen der Nitrose frei werdende N_2O_3 sofort oxydirt, ehe sie in NO und N_2O_5 zerfallen kann. Bei grosser Verdünnung des Chamäleons findet diese Oxydation in der Kälte nicht augenblicklich, sondern erst nach 1—2 Minuten statt und muss man daher bei dem Zusatze zuletzt vorsichtig sein und immer etwas zuwarten; dagegen bei mässiger Wärme (30—40°) geschieht die Entfärbung augenblicklich; bei über 50°, manchmal noch darunter wird die Flüssigkeit trüb (von MnO_2?) und ist dann nur mit Schwierigkeit genau auszutitriren. Je dünner das Chamäleon ist, desto höher darf man erwärmen, ehe man die Nitrose zusetzt, ohne obiges befürchten zu müssen. Bei Anwendung der „Silbernitrose“, welche mit concentrirter Schwefelsäure bereitet war, erwärmte sich die Flüssigkeit natürlich von selbst beim Zusatz der Nitrose, und zwar zu stark, nämlich über 80°, wenn man das Chamäleon (welches als Halbnormal-Lösung, anzeigend 0,004 O=0095 N_2O_3 per Cubikcentim. angewendet wurde) zu wenig verdünnt; erst bei Verdünnung mit dem zehnfachen Volum Wasser, oder beliebig mehr, wurden ganz constante Resultate erhalten. Auf 5 Cubikcentim. der Halbnormal-Chamäleonlösung wurden so verbraucht: 20,2 — 20,15 20,1 — 20,1 — 20,1 — 20,1 — 20,1 Chamäleon; 20,1 zeigt $\frac{0,0475}{20,1}$, also 0,236 N_2O_3 auf 100 Cubikcentim. Nitrose, während die angewendeten 1,0000 Grm. $AgNO_2$ allerdings hätten 0,246 geben sollen; es ist aber schon oben bemerkt worden, dass es nie gelang, das $AgNO_2$ ohne Verlust von einer oder zwei Gasblasen aufzulösen, woraus sich die ganz constant gefundene Zahl 0,236 erklären mag. Bei geringerer Verdünnung des Chamäleons stieg das Resultat höher, d. h. es wurde weniger Nitrose verbraucht (18,6—18,7—19,7—19,7), aber trotz des anscheinend besseren Ergebnisses hält Verf. dasselbe für unrichtig, weil die Temperatur dabei auf 83—87° stieg, weil die Resultate nicht constant waren, sondern mit abnehmender Verdünnung stiegen, und weil grade das theoretische Resultat, welchem ein Verbrauch von 19,2 Nitrose entsprochen haben würde, wegen des erwähnten, geringen Verlustes an N_2O_3 beim Auflösen des $AgNO_3$ in der Schwefelsäure nicht erwartet werden konnte.

Bei Anwendung gewöhnlicher Fabriknitrose von 60 - 62° (1,7 bis 1,75 Volumgewicht) tritt keine solche Erhitzung beim Zusatz zu der

1) Cl. Winkler, Der Gay-Lussac'sche Condensationsapparat, 1867 p. 26.

Chamäleonlösung ein, wie im Falle der vorliegenden „Silbernitrose", und kann man hier mit weniger Verdünnung arbeiten, muss sogar bei stärkerer Verdünnung die Flüssigkeit vorher auf 30 bis 40° erwärmen, wenn man eine prompte Reaktion eintreten sehen will. In diesem Falle kann man bei einiger Vorsicht fast ebenso genaue Resultate erhalten, wenn man das Chamäleon aus der Bürette zu der Nitrose setzt; jedoch nur dann, wenn man in folgender Weise arbeitet. Man bringt die Nitrose auf den Boden eines kleinen trockenen Becherglases und lässt etwa $^3/_4$ des nöthigen Chamäleons (dessen Menge, wenn man sie nicht vorher ungefähr weiss, man durch einen Vorversuch ermittelt) so darauf fliessen, dass die Flüssigkeiten sich nicht vermischen, dass also eine ganz allmälige Oxydation und gleichzeitige Verdünnung der Nitrose stattfindet; nach zwei Minuten schwenkt man vorsichtig um, so dass die Flüssigkeiten sich allmälig mischen, wobei natürlich das Chamäleon ganz entfärbt wird und titrirt dann schnell mit mehr Chamäleon aus der Bürette bis zur Rothfärbung aus. Bei einiger Uebung erhält man damit für den Fabrikgebrauch vollkommen hinreichende Resultate; für genaues Arbeiten muss man jedoch das unbequemere, aber weit sicherere, Verfahren einschlagen, die Nitrose aus der Bürette in die Chamäleonlösung zu giessen. Es wurde auch die Titrirung mit Kaliumbichromat versucht, über welche, nach der von M. Gerstenhöfer eingeführten Modifikation des schon längst von ihm angewandten Verfahrens, Verf. durch Paul Seybel in Liesing bei Wien genaue Einzelnheiten empfing. Auch hier lässt man die Nitrose aus einer Bürette in eine Lösung von Kaliumbichromat einlaufen und zwar so lange, bis die bald auftretende gelbgrüne Farbe in blaugrün übergegangen ist. Die Durchschnitts-Resultate damit weichen von denen der Chamäleon-Methode nicht sehr ab; aber man bleibt immer über den Farbenwechsel auf ca. 0,2 Cubikcentim. in Unsicherheit, was bei starken Nitrosen schon ziemlich viel ausmacht, während man bei dem Chamäleon bis auf einen Tropfen genau arbeiten kann, da es sich um den Unterschied zwischen rosa und farblos handelt. Keinenfalls kann deshalb die Bichromatmethode ebenso sehr als die Chamäleonmethode empfohlen werden. Ein Versuch mit der Siewert-schen Methode ergab auch für Silbernitrit ein ungünstiges Resultat (10,3 NH_3 statt berechneten 13,0), an sich ist aber diese Methode schon darum für die Analyse der Nitrose nicht zu empfehlen, weil sie eine vorgängige Neutralisation derselben durch Alkalien erfordert, wobei ein Verlust an NO sehr schwer zu vermeiden ist. So viel, sagt der Verf., stehe fest, dass man auch in diesem Falle die Siewert'sche Methode, deren Genauigkeit selbst im Princip nicht unbestritten ist, nicht zur Controle anderer Methoden verwenden darf.

In England wendet man zu diesem Zwecke öfters den Harnstoff an. P. Hart (in Manchester) hat vorgeschlagen, salpetersauren Harnstoff in kochendem Wasser aufzulösen und Nitrose zuzusetzen, bis die Bläuung eines Tropfens Jodkalium-Stärkelösung einen Ueberschuss davon anzeigt. Die Methode ist nach dem Verf. völlig unbrauchbar; statt 32,5 Cubikcentim.

seiner Silbernitrose wurden für 1,230 salpetersauren Harnstoff nur 18,0 oder 17,5 Cubikcentim. verbraucht, bis die Klärung, wie oben, sofort eintrat; schon lange vor diesem Punkte trat sie aber nach einigen Sekunden ein, so dass eine scharfe Grenze gar nicht zu constatiren war. Anscheinend ist dieses Verfahren einer Urprüfung nie unterworfen worden, sondern nur aus dem Millon'schen Verfahren zur Harnstoffbestimmung [1]) durch Umkehrung entstanden. Bedeutend bessere, aber auch viel zu wenig constante, Resultate wurden durch die von Crowder vorgeschlagene Modifikation [2]) erhalten, wobei man in einem Geissler'schen Kohlensäurebestimmungs-Apparat arbeitet und den zersetzten Harnstoff durch den Gewichtsverlust von CO_2 und 4N berechnet. Hier mag der Umstand, dass ein grosser Ueberschuss von Harnstoff angewendet wird, zu dem besseren, aber noch lange nicht genügenden Resultate beitragen, während die glatte Umsetzung eines Moleküles Harnstoff mit der genau erforderlichen Menge salpetriger Säure, wie Hart sie voraussetzt, nach den Untersuchungen von A. Claus [3]) nicht zu erwarten steht.

γ) Bestimmung von salpetriger und Salpeter-Säure neben einander. Diese gelingt in genügender Weise, wenn man erst die salpetrige Säure durch Chamäleon oxydirt, dann ein gemessenes Volum Eisenlösung von bekanntem Titre zusetzt und wie bei der Bestimmung der Salpetersäure für sich verfährt; von der beim Rücktitriren mit Chamäleon angezeigten, der sämmtlichen jetzt vorhandenen Menge von Salpetersäure entsprechenden Zahl von Cubikcentim. des Chamäleons muss man $1^1/_2$ Mal die Menge des zuerst für Oxydation der N_2O_3 verbrauchten Chamäleons abziehen, und erhält dann durch die Differenz diejenige Menge, welche der ursprünglich vorhanden gewesenen Salpetersäure entspricht. Die ganze Operation wird in ein und demselben Kochkolben mit Kautschukventil vorgenommen.

Zur Urprüfung diente obenerwähnte „Silbernitrose", nachdem in ihr noch auf 100 Cubikcentim. genau ein Grm. reines Kaliumnitrat aufgelöst worden war. In zwei Versuchen wurden von diesem angewendet 0,2010, erhalten 0,2012; angewendet 0,1950, erhalten 0,1936. Als Gegenversuch wurde auch mit reiner Silbernitrose, ohne Salpeterzusatz, gearbeitet und dabei für 10,2 Cubikcentim. durch N_2O_3 entfärbtes Chamäleon nach der Oxydation und nach Zusatz von 25 Cubikcentim. Eisenvitriollösung (= 15,65 Chamäleon) und Kochen etc. noch 0,5 Chamäleon zurückverbraucht. Den 10,2 entsprechen 15,3 bei der zweiten Titrirung; es hätten also nicht 0,5, sondern nur 0,35 Chamäleon zurückverbraucht werden sollen, da aber die mehrgefundenen 0,15 Chamäleon auf die Rostfärbung des ziemlich grossen Flüssigkeitsvolums gerechnet werden können, so ist das Resultat als völlig hinreichend genau anzusehen.

---

1) Vergl. Ch. Gerhardt, Lehrbuch der organ. Chemie, Leipzig 1854 Bd. I p. 476.

2) Chemic. News 1871 XXIV Nr. 625 p. 238 und Jahresbericht 1872 p. 252.

3) Jahresbericht 1871 p. 225.

δ) **Analyse einer Fabrik-Nitrose.** Dieselbe stammte aus der Sodafabrik von Gebr. Schnorf zu Uetikon am Zürichsee, zeigte ein Volumgewicht von 1,691 bei 15° C. und war so gut wie völlig gesättigt, wie aus dem Geruche, anfänglichem Schäumen etc. zu ersehen war. Als Durchschnitt von 11 Versuchen wurde 4,6 Cubikcentim. davon nöthig befunden um 20 Cubikcentim. Chamäleon zu entfärben; bei 40° wurde (in 6 Versuchen) nur genau diese Zahl (4,6 Cubikcentim.) gebraucht. Dies entspricht einem Gehalte von 4,13 Grm. N_2O_3 auf 100 Cubikcentim. der Nitrose. Trotz dieser ganz bedeutenden Stärke wurde in zwei sehr genauen Versuchen keine Salpetersäure neben der salpetrigen Säure aufgefunden (Mehrverbrauch gegen das für die N_2O_3 berechnete Chamäleon nur 0,1 und 0,05 Cubikcentim. Chamäleon, welche zur Färbung der Flüssigkeit nöthig sind). Dieses Resultat ist freilich nicht sehr auffallend, da eigentlich Salpetersäure in der Nitrose gar nicht vorkommen sollte, denn direkt dahin gelangen kann sie nicht gut, und nach den Untersuchungen von Cl. Winkler tritt eine Wiederbildung von Salpetersäure aus Stickoxyd durch Luft-Sauerstoff bei Gegenwart von Schwefelsäure nicht ein; aber es steht in starkem Kontraste mit den analytischen Resultaten von Cl. Winkler selbst, welcher in einer Nitrose 0,256 Proc. N_2O_5 fand, und noch mehr mit denen von J. Kolb[1]) welcher in einer solchen 0,9 und 1,14 Proc. N_2O_5 fand. Vielleicht seien, meint der Verf., an diesem Widerspruche die analytischen Methoden Schuld: beide wenden zwar Chamäleon an, aber Winkler nach Verdünnung der Nitrose, was eben zu Verlusten an salpetriger Säure und Bildung von Salpetersäure führt. Um sich darüber positive Gewissheit zu verschaffen, machte Verf. zwei Versuche mit reiner „Silbernitrose", in welcher er nach Verdünnung mit Wasser und Austitrirung mit Chamäleon nicht mehr, wie in den früheren, nach richtiger Methode ausgeführten, Analysen grade so viel Salpetersäure durch die Eisenvitriol-Methode zurückerhalten konnte, als dem anfänglich verbrauchten Chamäleon entsprach, sondern darüber hinaus noch weitere Salpetersäure fand, wie folgende Zahlen zeigen:

1) Wirklicher Gehalt der Nitrose 0,235 N_2O_3 in 100 Vol. Gefunden 0,180 N_2O_3 und 0,045 N_2O_5, also auf N_2O_3 berechnet, noch 0,027; zusammen also 0,207 N_2O_3, was 0,028 N_2O_3 in Form von NO entwichen vermuthen lässt.

2) Gefunden 0,199 N_2O_3 und 0,036 N_2O_5, entsprechend zusammen 0,220 N_2O_3; Verlust (als NO) = 0,015.

Winkler selbst hat es als zweifelhaft hingestellt, ob die von ihm gefundene Salpetersäure schon in der Nitrose vorhanden war oder sich erst beim Verdünnen derselben bildete, und ist dieser Zweifel jetzt als positiv für das Letztere entschieden zu betrachten. Kolb's Resultate seien nicht zu verstehen, da auch er die Nitrose in das Chamäleon goss, wie es beim Verf. geschah; aber nach dem Vorangegangenen muss man es wohl als eines sicheren Beweises bedürftig hinstellen, dass in der Nitrose Salpetersäure vorkomme. Bei der Ausführung der im vor-

1) Jahresbericht 1873 p. 246.

stehenden Referat besprochenen Arbeiten hat dem Verf. Th. Reinhart assistirt. —

Julien[1]) will (nach einem französischen Patente vom 1. Februar 1877) Salpetersäure darstellen durch den elektrischen Funken, welchen man unausgesetzt durch comprimirte Luft oder ein Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff schlagen lässt. Die entstandene Salpetersäure wird condensirt oder in Nitrat übergeführt.

Chlor, Chlorkalk und Salzsäure.

Zu der Arbeit von K. Jurisch über den Deaconprocess, über welche im vorigen Jahre[2]) berichtet wurde, bemerkt Rob. Hasenclever[3]) mit völligem Rechte, dass er die schädliche Einwirkung der Schwefelsäure beim Deacon'schen Processe nicht gleichzeitig, sondern schon früher als Jurisch erkannt und bereits im December 1874 in England ein Patent auf die Reinigung der Chlorwasserstoffgases genommen habe. Er bemerkt sodann, dass er nicht wie Jurisch die Wirkung der Schwefelsäure als eine blos mechanische (durch Umhüllung der Thonkugeln mit einer unwirksamen Schicht), sondern als eine chemische auffasst. K. Jurisch[4]) gibt zu seinen früheren Aeusserungen in anerkennenswerther offener Weise Erläuterungen, aus denen hervorgeht, dass R. Hasenclever's früher[5]) und oben geäusserte Meinung eben richtig ist.

K. Jurisch[6]) bringt ferner zu seiner vorjährigen Arbeit über den Deaconprocess[7]) einen Nachtrag, der darin culminirt, dass er selbst offen und ehrlich zugibt, dass die von ihm aus seinen Versuchen gezogenen Schlüsse anfechtbar seien. Durch Hurter (der inzwischen seine Arbeit über die „pneumatischen Processe" veröffentlicht hat) wurde der Verf. darauf aufmerksam gemacht, dass bei der nachtheiligen Wirkung der Schwefelsäure auf den Gang des Processes jedenfalls folgende Umstände mit in Frage kommen: 1) das Mischungsverhältniss von Chlorwasserstoff und atmosphärischer Luft, 2) die Geschwindigkeit des Gasstromes, und 3) die Temperatur der Thonkugeln und des Gasgemenges, bei welcher die Zersetzung vor sich geht. Das Mischungsverhältniss von Chlorwasserstoffgas und atmosphärischer Luft schwankt im Grossbetriebe gewöhnlich zwischen 20 und 60 Volum-Proc. Chlorwasserstoff im Gasgemenge. Unter sonst gleichen Bedingungen nun, wie Hurter in zahlreichen Versuchen nachgewiesen hat, fällt die Zersetzung bei

1) Julien, Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVII Nr. 11 p. 527.
2) Jahresbericht 1876 p. 383.
3) Rob. Hasenclever, Dingl. Journ. CCXXII p. 256.
4) K. Jurisch, Dingl. Journ. CCXXII p. 567; Chemic. News 1877 XXXVI Nr. 919 p. 11.
5) Jahresbericht 1876 p. 381.
6) K. Jurisch, Dingl. Journ. CCXXII p. 366.
7) Jahresbericht 1876 p. 383.

sonst spärlicherer Zumischung von Luft und steigt bei zunehmender Verdünnung mit Luft. Bei Vergrösserung der Geschwindigkeit des Gasstromes, unter sonst gleichen Bedingungen, nimmt die Zersetzung ab und steigt bei langsamerer Bewegung. Bei Erhöhung der Temperatur wächst auch die Zersetzung und fällt beim Sinken der Temperatur, wenn man sonst alle übrigen Bedingungen constant erhält.

H. Deacon[1]) will bei seinem Chlorprocess (nach einem engl. Patente) anstatt der Salzsäure Chlornatrium anwenden. Das sich bildende und verflüchtigende Kupferchlorid wird in mit Thonstücken gefüllten Schachten aufgefangen. Nach einem anderen Patente[2]) sollen die Ziegelstücke in dem Deaconprocesse durch Kiesabbrände ersetzt werden und nach einem dritten Patente[3]) soll man dem Kupfervitriol Magnesiumsulfat zusetzen oder Magnesitstücke mit Kupfersulfatlösung tränken (vergl. Jahresbericht 1876 pag. 406). Die zu zersetzende Salzsäure befreit Deacon[4]) (nach einem vierten engl. Patente) von der Schwefelsäure durch Waschen des Gases mit wässeriger Salzsäure oder Durchleiten desselben durch eine Schicht stark erhitzten Kochsalzes[5]).

F. Hurter[6]) bespricht die Ursache des unregelmässigen Verlaufes der sogenannten pneumatischen Processe wie Deacon's Chlorprocess und Hargreaves' Process und deducirt aus seinen Untersuchungen, dass so lange die Geschwindigkeit der Gase der Temperatur des Apparates nicht angepasst ist, man nicht mit Sicherheit darauf rechnen könne, dass Ungleichheiten in der Temperatur sich auszugleichen streben. Nennt man diejenige Temperatur, bei der ein Maximum von Gas durch den Apparat geht, die Sicherheitsgrenze der Temperatur, so liegt die Grenze bei Apparaten, welche ohne künstlichen Luftzug arbeiten, bei ungefähr 300°. Ist künstlicher Zug da so liegt die Sicherheitsgrenze um so niedriger, je grösser der angewendete Druck, und wenn dieser Druck gleichkommt dem Druck einer Gassäule von der Höhe des Apparates und der Temperatur der Umgebung, so ist die Sicherheitsgrenze eben die Temperatur der Umgebung. Es ist im allgemeinen gleichgültig, ob die Gase aufwärts oder abwärts gehen, so lange man nicht an eine gewisse Geschwindigkeit gebunden ist; ist diese jedoch vorgeschrieben und sehr klein, so muss man die Gase abwärts leiten, wenn der Verlauf ein regelmässiger sein soll. Als praktische Regel kann es immer gelten, abwärts zu leiten, statt aufwärts. Als Hauptresultat der Untersuchungen des Verf.'s ergibt sich, dass die Hauptur-

1) H. Deacon, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 221.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 224.
3) ibid. p. 228.
4) ibid. p. 414 (vergl. R. Hasenclever's Patent, Jahresbericht 1876 p. 407 und Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 415).
5) Vergl. Rob. Hasenclever's Abhandlung über den Deaconprocess, Jahresbericht 1876 p. 382.
6) F. Hurter, Dingl. Journ. CCXXIII p. 200.

sache des unregelmässigen Verlaufes pneumatischer Processe die in grossen Apparaten kaum zu vermeidenden Temperaturunterschiede sind. Wenn thunlich sind solche Apparate gleichmässig zu erwärmen, was man am besten dadurch erreicht, dass man die Feuergase oben in den Apparat einführt und sie unten hinwegzieht.

A. Lamy[1]) (auf dessen Vorschlag Weldon die grosse Lavoisier-Medaille erhielt) bringt eine ausführliche Beschreibung des Weldonprocesses, die durch vortreffliche Abbildungen erläutert ist[2]).

Valentin will (nach einem Referate von G. Lunge)[3]) Mangansuperoxyd regeneriren unter Zuhülfenahme von Ferridcyankalium, welches als Transporteur des Sauerstoffs zu dem Manganoxydul dienen soll. Das entstandene Ferrocyankalium könne durch einen Luftstrom immer wieder zu Ferridcyankalium oxydirt werden. Den Beweis für die Ausführbarkeit seines Verfahrens bleibt der Verf. schuldig.

Rémond[4]) sucht Chlorgas (nach einem französischen Patente) durch die Einwirkung von gasförmigem Chlorwasserstoff auf mehr oder minder verdünnte Salpetersäure darzustellen (also im Principe Dunlop's Verfahren. d. Redakt.) Die Patentbeschreibung entbehrt der Klarheit.

Th. Morawski und J. Stingl[5]) (in Czernovitz) führten eine chemische Untersuchung der Manganerze der Bukowina aus. Das Vorkommen derselben ist ein sehr reiches und in Folge des hohen Gehaltes an Mangansuperoxyd bilden diese Erze einen bedeutenden Handelsartikel, indem die meisten Sodafabriken Oesterreichs und auch aus Deutschland ihren Braunsteinbedarf aus der Bukowina beziehen. Sie fanden in den besten Manganerzproben (bei 100—110° getrocknet) 75, 81—85, 65 Proc. Mangansuperoxyd und 5, 17—7, 10 Proc. Manganoxydul. Im Uebrigen muss auf die interessante Arbeit, von der die Verf. eine Fortsetzung in Aussicht stellen, verwiesen werden.

Ferd. Hurter[6]) lieferte Beiträge zur Technologie des Chlorkalkes[7]), die wir im ausführlichen Auszuge mittheilen. Die Bereitung des Chlorkalkes zerfällt in zwei grosse Operationen: Die Darstellung des Chlorgases und die Absorption desselben durch das Kalkhydrat. Mit der letzten Operation beschäftigt sich die Arbeit des Verf.'s hauptsächlich. Man hat dabei zu unterscheiden: I) Den Verlauf der

1) A. Lamy, Bullet. de la soc. d'encouragement 1877 Août p. 428—442.

2) Die in Lamy's Referat Weldon zugeschriebene Verbesserung des Processes durch Bildung eines Calciumdimanganites ($CaMn_2O_5$ = $CaO, 2 MnO_2$) kommt, wie man durch E. Kopp (Jahresbericht 1875 p. 426) weiss, thatsächlich auf Rechnung Ch. Jetzler's. (D. Redakt.)

3) Dingl. Journ. CCXXIV p. 320.

4) Rémond, Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVII Nr. 11 p. 528.

5) Th. Morawski und J. Stingl, Journ. f. prakt. Chemie 1877 XV Nr. 5 p. 228.

6) Ferd. Hurter, Dingl. Journ. CCXXIII p. 417; CCXXIV p. 71 und 428 (im Auszuge Chem. Centralbl. 1877 p. 200).

7) Vergl. C. Schrader's Schilderung der Fabrikation des Chlorkalks, Jahresbericht 1863 p. 264.

Absorption des Chlorgases, als von der Zeit, der Concentration des Chlorgases und der Dicke und Ausdehnung der Kalkschichte abhängig, und II) die störenden Einflüsse der dem Chlore beigemengten Gase, Kohlensäure, Salzsäure, Wasserdampf, und den Einfluss der bei der Absorption sich entbindenden Wärme.

α) Der Verlauf der Absorption des Chlorgases durch Kalkhydrat. Jeder, der sich über den Deacon'schen Process zur Darstellung von Chlorgas klar ist, weiss, dass zur Absorption von so erzeugtem Gase Kammern verwendet werden, welche dem Gase eine sehr grosse absorbirende Oberfläche von Kalk darbieten, und dass der Kalk auf diese Oberfläche in nur sehr geringer Dicke aufgestreut wird. Bei der älteren Methode der Darstellung des Chlorkalkes wird, nachdem der Kalk schon nahezu 30 Proc. Chlor enthält, derselbe aufgelockert, wie man sagt: gekehrt. Diese Arbeit würde bei der ungeheueren Ausdehnung der Schichte und ihrer geringen Dicke bei Deacon's Kammern sehr theuer zu stehen kommen, und es handelte sich darum, wie diese Arbeit zu vermeiden sei. Selbstverständlich ist dies nur dadurch zu erreichen, dass man die Kalkschichte so dünn wählt, dass in nicht allzu langer Zeit die ganze Schichte durchdrungen wird. Um das Maximum dieser Schichthöhe zu bestimmen, musste man entweder kostspielige Versuche an Apparaten von grösserm Maassstabe machen, oder aber man konnte im Kleinen (durch Laboratoriumsversuche) die Gesetze der Absorption studiren und daraus die Dimensionen der Apparate für den Grossbetrieb bestimmen. Es wurden beide Wege eingeschlagen. Jeder, der es versucht hat, von Laboratoriumsresultaten auf die Dimensionen von Apparaten für den Fabrikbetrieb zu schliessen, wird wissen, wie sehr man sich bei solchen, sogar mit grosser Vorsicht gezogenen Schlüssen täuschen kann. Dass es aber unter Umständen gelingt, recht annähernd die Grösse von Apparaten aus kleinern Versuchen zu bestimmen, mag folgende Arbeit andeuten.

a) *Einfluss der Oberfläche und Schichthöhe des Kalkes.* Um zunächst zu erfahren, welchen Einfluss die Dicke einer Kalkschicht auf die Schnelligkeit der Absorption von Chlorgas ausüben kann, wurde ein grosser, etwa 20 Liter fassender Glascylinder mit Chlorgas gefüllt und in demselben zwei Glasschalen, deren Durchmesser sich zu einander verhielten wie 7,5 : 4,9 so aufgehängt, dass sie ganz nahe am Boden des Cylinders schwebten. Ueber dem Cylinder war eine Wage aufgestellt derart, dass man abwechselnd bald die eine, bald die andere Schale, ohne diese aus dem Chlorgas zu entfernen, wägen konnte. Hierzu konnte natürlich wegen der schädlichen Einwirkung des Chlorgases keine feine Wage gewählt werden. Nachdem man erst einige Vorversuche gemacht hatte, um über die allernöthigsten Verhältnisse Aufschluss zu erhalten, wurde zu den eigentlichen Versuchen geschritten, deren Resultate nachstehend mitgetheilt sind. In dem eben beschriebenen Apparat wurden die beiden Schalen a und b, jede mit 20 Grm. Kalkhydrat (so wie es in der Fabrik verwendet wird) chargirt, der Einwirkung des Chlorgases ausgesetzt. Jede 5 Minuten wurde eine dieser Schalen an die Wage

gehängt und die Gewichtszunahme bestimmt. Dies war natürlich nicht sehr genau möglich, einestheils, weil das Gewicht namentlich anfangs sehr rasch sich änderte, und andererseits, weil der Wagebalken, wie erwähnt, grosse Genauigkeit nicht zuliess. Der Versuch dauerte 60 Minuten. Nach beendigter Absorption wurde die Totalzunahme und die absorbirte Quantität Chlor noch bestimmt. Genau dieselben Maassregeln wurden auch bei allen weiteren Versuchen getroffen. Die Schalen a und b waren immer dieselben, und sie wurden immer mit 20 Grm. Kalkhydrat chargirt. Schale a hatte 7,44 Centim. Durchmesser, Schale b 4,88 Centim. Die Oberflächen verhielten sich wie 2,32 : 1 und natürlich die Schichthöhe umgekehrt, nämlich wie 1 : 2,32. Die Tabelle I gibt die Resultate dieses Versuches in übersichtlicher Form.

	Schale a.			Schale b.		
Zeit	Total-gewicht	Gewichts-zunahme	Differenz	Total-gewicht	Gewichts-zunahme	Differenz
Min.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
0	43,6	—	—	48,5	—	—
5	46,2	2,6	2,6	—	—	—
10	—	—	—	50,3	1,8	1,8
15	48,8	5,2	2,6	—	—	—
20	—	—	—	51,0	2,5	0,7
25	50,2	6,6	1,4	—	—	—
30	—	—	—	51,6	3,1	0,6
35	51,2	7,6	1,0	—	—	—
40	—	—	—	52,0	3,5	0,4
45	52,0	8,4	0,8	—	—	—
50	—	—	—	52,3	3,8	0,3
55	52,6	9,0	0,6	—	—	—
60	52,9	9,3	0,3	52,6	4,1	0,3

Der Versuch zeigt, 1) dass das Chlorgas mit rasch abnehmender Geschwindigkeit absorbirt wird, 2) dass die in gleichen Zeiten absorbirten Quantitäten Chlor sich zu einander verhalten wie die Oberflächen der betreffenden Schalen. Es ist nämlich 9,3 : 4,1 = 2,37 : 1, also fast genau dasselbe Verhältniss wie bei den Oberflächen. Daraus kann man schliessen, dass die Schichthöhe des Kalkes auf die Absorption keinen Einfluss habe, sondern dass das Chlorgas in gleichen Zeiten einfach bis zu derselben Tiefe eindringe. Verf. könnte noch weitere ähnliche Versuche hier anführen. Von der Totalabsorption des Chlorgases lässt sich aber eine wichtige Anwendung machen, und weil in diesem Versuche das Chlorgas nicht vollständig concentrirtes war, so führt Verf. noch die Resultate zweier weiteren Versuche an, um die in der Stunde stattfindende Totalabsorption von Chlorgas im concentrirtesten Zustande zu bestimmen. Dabei wurden aber nicht die Schalen a und b, sondern zwei Schalen vom Durchmesser 7,88 Centim. beziehentlich

7,32 Centim., die Schalen a und c benutzt. Um zu wissen, ob das Befeuchten des Kalkhydrates auf die Totalabsorption einen wichtigen Einfluss habe, wurde der Schale a noch 6 Proc. Wasser zugefügt. Die folgende Tabelle II gibt die Resultate dieser beiden Versuche.

	Schale a mit 6 Proc. Wasser			Schale b ohne Wasser		
Zeit	Total-gewicht	Gewichts-zunahme	Differenz	Total-gewicht	Gewichts-zunahme	Differenz
Min.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
0	45,1	—	—	50,9	—	—
5	48,6	3,5	3,5	—	—	—
10	—	—	—	55,7	4,8	4,8
15	51,2	6,1	2,6	—	—	—
20	—	—	—	57,7	6,8	2,0
25	52,5	7,4	1,3	—	—	—
30	—	—	—	58,7	7,8	1,0
35	53,6	8,5	1,1	—	—	—
40	—	—	—	59,6	8,7	0,9
45	54,1	9,0	0,5	—	—	—
50	—	—	—	60,3	9,4	0,7
55	54,6	9,5	0,5	—	—	—
60	—	—	—	60,6	9,7	0,3

Ein Blick auf diese Tabelle zeigt, dass kleine Schwankungen in der Feuchtigkeit des Kalkhydrates auf die Absorptionsgeschwindigkeit von nur untergeordnetem Einfluss sind. Wie später angeführt werden wird, macht sich dieser Einfluss namentlich in den späteren Perioden geltend, anfangs gar nicht. Das zu diesem Versuch verwendete Chlorgas war frisch bereitet und so concentrirt wie möglich. Der Glascylinder, der es enthielt, war während des Versuches geschlossen. Sein Deckel von Blei hatte nur zwei kleine Durchbohrungen, durch welche die Platindrähte geführt wurden, an denen die Schalen hingen. Da auch die Totalabsorption in den beiden Schalen, wenn man deren Oberflächen berücksichtigt, ziemlich dieselben sind, so kann man diesen Versuch als den mit reinem Chlorgase ausgeführten betrachten, wenn auch Spuren von Luft nicht ganz vermeidlich waren.

b) *Theorie des Verlaufs der Absorption.* Ausser der absoluten Absorption sind aber diese Versuche auch über die Abhängigkeit der Absorptionsgeschwindigkeit von der Zeit lehrreich; gerade dieser Punkt ist in den Rechnungen über Chlorkalkkammern von der grössten Bedeutung, da von dieser Funktion der Zeit die Produktionsfähigkeit des Apparates abhängt. Man hat zu versuchen eine Reihe zu finden, welche die Resultate der Versuche repräsentirt. Man könnte also, mit Q die zur Zeit t absorbirte Quantität Chlor bezeichnend, folgendermaassen die Abhängigkeit beider Grössen ausdrücken:

$$Q = \alpha + \beta t + \gamma t^2 + \ldots.$$

und dann die nöthigen Constanten berechnen. Allein dieses Verfahren gibt keinen Aufschluss über die Bedeutung dieser Constanten, und man könnte eine so gefundene Formel nicht allen Umständen anpassen, also auch nicht zur Rechnung gebrauchen. Man muss sich deshalb von dem bei der Absorption vorgehenden Processe Rechenschaft ablegen. Nach des Verf.'s Meinung ist nun der Vorgang hierbei einfach der: Der Kalk als sehr feines und poröses lockeres Pulver, dessen specifisches Gewicht (Luft mit eingerechnet) nur 0,5 beträgt, kann vom Chlor nur langsam durchdrungen werden, weil die eingeschlossene Luft nicht stürmisch entweichen kann. Es bildet sich ein langsamer Strom (durch das Verschwinden der Chlormoleküle im Innern), welcher um so langsamer wird, je tiefer das Chlor einzudringen hat. Es handelt sich also zunächst darum, die Gesetze kennen zu lernen, welche das Durchströmen eines Gases durch den Kalk, oder eine ihm ähnliche Masse, reguliren. Zu diesem Zweck unternahm Verf. eine Reihe von Versuchen, nicht mit Kalk, aber mit feinem Sand. Er füllte eine Glasröhre, deren eines Ende durch ein sehr feines Drahtnetz verschlossen war, nach und nach mit Sand an und zog einen Luftstrom mittelst eines Aspirators hindurch. Er bestimmte die in der Zeiteinheit durchgehende Quantität Luft, ebenso den Druck, welchen diese Geschwindigkeit bedingte. Die Luft wurde, weil die dabei angewendeten Drücke nur sehr kleine waren, einfach der aus dem Aspirator ausgeflossenen Quantität Wasser gleichgesetzt. Der zugehörige Druck wurde an einem mit Aether gefüllten Manometer abgelesen. In folgender Tabelle III gibt L die Schichthöhe in engl. Zollen,

L Schichthöhe	T Zeit Sekunden	Q Ausgefl. Wasser	P Druck Aether	V Relative Geschw.	$\frac{P}{V}$	$\frac{P}{VL}$
1	190	51000	2,055	268	0,0078	0,0078
1	60	3900	0,450	65	0,0070	0,0070
2	87	4150	0,750	47,7	0,0157	0,0078
3	90	3900	1,055	43,3	0,0243	0,0081
4	90	5500	2,010	60,1	0,0326	0,0081
4	70	4050	1,910	57,8	0,0330	0,0082
5	60	3500	2,320	58,2	0,0400	0,0080

T die Zeit in Sekunden, Q die Quantität Luft in engl. Granen (15,4 = 1 Cubikcentim.), P den beobachteten Druck in Zollen Aethersäule, V die relative Geschwindigkeit, $\frac{P}{V}$ das Verhältniss des Druckes zur Geschwindigkeit und $\frac{P}{VL}$ das Verhältniss des Druckes zum Produkt aus der Geschwindigkeit in die Schichthöhe des Standes. Man sieht, dass das Verhältniss $\frac{P}{VL}$ eine Constante ist, oder mit anderen Worten:

Wenn ein Gas durch eine solche Masse wie feinen Sand etc. durchströmt, so ist die Geschwindigkeit direkt proportional dem Drucke und umgekehrt proportional der Schichthöhe. Das Gesetz weicht wesentlich ab von dem allgemeinen Gesetz für die Bewegung der Gase, und von den von Girard aufgestellten Regeln für capillare Röhren.

Nach den neueren Theorien über den gasförmigen Zustand muss die momentane Absorption nothwendig proportional sein der Quantität Chlor, welche in der Volumeinheit enthalten ist, oder proportional der Spannung oder Tension des Chlorgases. In Folge der Absorption nimmt diese Tension im Innern der absorbirenden Kalkschicht allmälig ab. Hierdurch wird ein theilweises Vacuum erzeugt. Nimmt man P den Partialdruck oder die Spannung des Chlorgases ausserhalb des Kalkes, und P_x den in der um die Grösse x von der Oberfläche entfernten Schichte Kalk stattfindenden Partialdruck desselben Gases, so ist die Druckdifferenz $P - P_x$ die Ursache eines langsamen Stromes, welcher der Schichte in der kleinen Zeit dt die kleine Menge dQ frischen Chlores zuführt. Das Verhältniss $\frac{dQ}{dt}$ stellt die Geschwindigkeit des Stromes vor. Man setzt dieselbe obiger Erfahrung gemäss direkt proportional der Druckdifferenz $P - P_x$ und umgekehrt proportional der Schichthöhe x, also

$$\frac{dQ}{dt} = \alpha \frac{P - P_x}{x}, \quad \ldots \ldots \quad (1)$$

wo α eine von den obwaltenden Umständen abhängige Constante bedeutet.

Bei der Fabrikation des Chlorkalkes hat man oft Gelegenheit, zu beobachten, dass das Chlorgas nicht sehr tief eindringt, sondern ganz allmälig die Schichte in Chlorkalk umwandelt — derart, dass man oben fertigen Chlorkalk hat, während unten noch fast frischer Kalk sich befindet. Es ist also bei der Absorption nur eine dünne Schichte thätig. Im oberen Theile der Schichte, da wo fertiger Chlorkalk sich befindet, ist die Absorptionsfähigkeit schon ganz erloschen; bis zum untersten Theil gelangt kein Chlor. Denkt man sich eine dünne Schichte von Kalk, welche im Ganzen die Quantität q von Chlorgas absorbiren könnte, aber nur die Quantität q_x enthält, so kann deren Absorptionsfähigkeit gemessen werden durch den Bruch

$$\frac{q - q_x}{q}, \quad \ldots \ldots \quad (2)$$

multiplicirt mit einer Constanten γ, welche abhängt vom Verhältniss des ganzen Volums der Schichte zu dem Volum, welches der Kalk wirklich einnimmt. Der obige Bruch entspricht der Procentmenge von Chlor, welche überhaupt noch absorbirt werden kann, und von dieser muss offenbar das Absorptionsvermögen abhängen und ihr proportional sein. Die ganze an der Absorption theilnehmende Schicht besteht nun aus unendlich vielen dünnen Lagen von Kalk, in welchen alle möglichen

Grade der Sättigung vorkommen, vom vollgrädigen Chlorkalk bis zum reinen Kalkhydrat. Das durchschnittliche Absorptionsvermögen dieser Schicht beträgt aber, wenn man obige Bezeichnung fest hält, ungefähr 0,5 γ.

Bezeichnete man nun dieses Absorptionsvermögen irgend einer Schichte mit $\gamma \frac{q - q_x}{q}$, so ist dasjenige des frischen Kalkes, für welchen eben $q_x = 0$ ist, einfach γ und damit ist dieser Constanten eine ganz bestimmte Bedeutung gegeben. Es folgt nun aus dieser Betrachtung, dass die Absorptionsfähigkeit der ganzen absorbirenden Schichte, wenn sie mit schon fertigem Chlorkalk bedeckt ist, nur ungefähr halb so gross ist als diejenige des frischen Kalkes. Beim Beginn der Operation wird also die momentane Absorption sehr rasch verlaufen, bis eine Schichte fertigen Chlorkalkes vorhanden ist; dann fällt das Absorptionsvermögen auf ungefähr die Hälfte und bleibt constant, bis das Chlor die letzte Kalkschicht trifft, von welchem Zeitpunkt an das Absorptionsvermögen langsam abnimmt und endlich, wenn sämmtlicher Kalk mit Chlor so weit als möglich gesättigt ist, gänzlich verschwindet.

Man kann also nach dem Verf. im Verlauf der Absorption drei Perioden unterscheiden: die erste Periode, während welcher die Absorptionsfähigkeit von γ auf ungefähr 0,5 γ reducirt, die zweite, während welcher sie constant bleibt, und eine dritte, während welcher sie allmälig verschwindet. Da die mittlere Periode ungleich die längste ist, so ist sie auch die für praktische Zwecke wichtigste mittlere Periode. Die momentane Geschwindigkeit des Chlorstromes $\frac{dQ}{dt} = \alpha \frac{P - P_x}{x}$, und es wurde angenommen, dass das Chlorgas nicht weiter als auf eine gewisse Tiefe auf einmal eindringt. Es gibt also immer eine Schichte (wenigstens während der betrachteten Periode), in welcher der Partialdruck $P_x = 0$ ist, weshalb wir statt der Differenz $P - P_x$ ganz einfach P setzen. Die Schichthöhe x rechnet man von der Oberfläche an bis zu dem Punkte, wo der Strom anfängt, durch Absorption zu vermindern, also bis zum obersten Punkte der absorbirenden Schichte. Hat nun eine gewisse Schichte Kalk schon die Quantität Q_x Chlorgas absorbirt, nachdem die Zeit t verflossen, und enthält die absorbirende Schichte selbst die Quantität Chlor Q_0, so ist die Schichthöhe proportional der Differenz $Q_x - Q_0$. Die letztere Quantität Q_0 ist nun aber auch genau gleich der während der ersten Periode absorbirten Quantität Chlorgas; denn die erste Periode schliesst, sobald diese Schichte sich constituirt hat. Es lässt sich also jetzt sagen:

$$\frac{dQ}{dt} = c_0 \frac{P}{Q - Q_0} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (8)$$

Diese Gleichung muss integrirt werden 1) in Bezug auf Zeit, zwischen den Grenzen t_0 und t, wo t_0 die zum Beschluss der ersten Periode nöthige Zeit vorstellt; 2) in Bezug auf die Quantität Q zwischen

den Grenzen Q_0 und Q. Man erhält natürlich, wenn $c = 2c_0$ gesetzt wird:

$$(Q - Q_0)^2 = cP\,(t - t_0), \quad \ldots \ldots \ldots \quad (4)$$

oder auch

$$Q = Q_0 + \sqrt{cP\,(t - t_0)} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (5)$$

Hierin bedeutet nun c eine vom Apparat und sonstigen Umständen abhängige Grösse.

Es ist leicht, die Formel den verschiedenen Schalen a und b anzupassen, weil die in einer gewissen Zeit absorbirte Quantität Chlor einfach der Oberfläche proportional ist. Man setze nun:

$$Q = A\,(Q_0 + c\sqrt{P\,(t - t_0)}), \quad \ldots \ldots \quad (6)$$

so bedeuten jetzt A die Oberfläche der Kalkschichte, Q_0 die von der Flächeneinheit während der ersten Periode absorbirte Menge Chlor. Schreitet man nun zum Vergleich der Resultate der Theorie mit den durch die bisher angeführten Versuche erhaltenen Zahlen und berechnet aus drei Versuchen die Constanten Q_0, c und t_0. Für die mit Schale a erhaltene erste Versuchsreihe nahm Verf. die nach 25. 35 und 45 Min. erhaltenen Zahlen. Hat man diese Constanten gefunden, so lässt sich dann für jede bestimmte Zeit das bis dahin absorbirte Chlor berechnen, und zwar sowohl für Schale a als auch für Schale b. Nennt man die in drei Versuchen erhaltenen Zahlen beziehungsweise Q_1, Q_2, Q_3 und t_1, t_2, t_3, so ergibt sich aus drei Gleichungen von der Form $Q_n = Q^0 + \sqrt{c\,(_n - t_0)}$:

$$\left.\begin{aligned} c &= \frac{(Q_3 - Q_1)\,(Q_3 - Q_2)\,(Q_2 - Q_1)}{(t_3 - t_2)\,(Q_2 - Q_1) - (t_2 - t_1)\,(Q_3 - Q_2)} \\ Q_0 &= \frac{Q_3 + Q_2}{2} - \gamma\,\frac{(t_3 - t_2)}{2\,(Q_3 - Q_2)} \\ t_3 - t_0 &= \frac{(Q_3 - Q_0)^2}{c} \text{ und } t_0 = t_3 - \frac{(Q_3 - Q_0)^2}{c} \end{aligned}\right\} \quad \ldots \quad (7)$$

Führt man diese Rechnungen mit den Werthen $Q_3 = 9{,}0$, $Q_2 = 7{,}6$, $Q_1 = 5{,}2$ und $t_3 = 55$, $t_2 = 35$, $t_1 = 15$ aus, so erhält man folgende Formel für Schale a:

$$Q = 3{,}74 + \sqrt{0{,}638\,(t_1 - 11{,}7)} \quad \ldots \ldots \quad (8)$$

Für Schale b ergibt sich einfach der kleineren Oberfläche entsprechend:

$$Q = \frac{3{,}74 + \sqrt{0{,}638\,(t_1 - 11{,}7)}}{2{,}32} \quad \ldots \ldots \quad (9)$$

Um dieselben Constanten auch noch für die anderen zwei Versuche zu benutzen, nahm Verf. an, dass das Chlorgas beim zweiten Versuch sehr viel concentrirter war als beim ersten. Die Gase waren analysirt worden, somit konnte Verf. nur aus dem Verlaufe der Reaktion selbst auf deren Zusammensetzung schliessen. Es absorbirte Schale a im ersten Versuche 2,6 Grm., im zweiten 3,5 Grm. Chlor während der ersten 5 Minuten. Das Verhältniss beider Zahlen ist 0,743. War also die Absorption während dieser Zeit der Tension proportional, so musste der Partialdruck

des Chlors im ersten Versuch = 0,743 gesetzt werden, wenn er im letzten Versuch = 1 war. Es war festgestellt, dass die Constante c der Tension proportional ist. Um also aus der für den ersten Versuch gefundenen Constanten diejenige für den zweiten zu berechnen, braucht man jene nur durch 0,743 zu dividiren. Man erhält so 0,86 als die im zweiten Versuch zu verwendende Constante. Die Constante Q^0 bleibt sich gleich für beide Versuche; denn man kann die Tiefe der absorbirenden Schichte nicht als veränderlich betrachten. Dagegen wird bei concentrirterem Gas weniger Zeit zu ihrer Bildung erforderlich sein und zwar um so weniger, je concentrirter das Gas ist. Multiplicirt man den für den ersten Versuch gefundenen Werth der Constanten t_0 mit 0,743, so wird sich der für dieselbe Grösse im zweiten Versuch geltende Werth ergeben. Auf diese Weise findet man für Schale a im zweiten Versuch:

$$Q = 3{,}74 + \sqrt{0{,}86\,(t_1 - 8{,}69)} \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (10)$$

Die Schale c hatte 7,32 Centim. Durchmesser, während Schale a 7,44 Centim. maass. Multiplicirt man obige Formel mit dem Verhältniss der beiden Flächen, so erhält man für die Schale c giltige Formel:

$$Q = 0{,}97\,(3{,}74 + \sqrt{0{,}86\,(t_1 - 8{,}69)}) \quad . \; . \; . \; . \quad (11)$$

Mit diesen Formeln sind die unter der mit „Berechnet“ überschriebenen Rubrik folgender Tabelle IV erhalten worden.

Zeit Min.	1. Versuch				2. Versuch			
	Schale a.		Schale b.		Schale a.		Schale c.	
	Gefunden	Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden	Berechnet
5	2,6	?	—	—	3,5	?	—	—
10	—	—	1,8	?	—	—	4,8	4,75
15	5,2	5,19	—	—	6,1	6,07	—	—
20	—	—	2,5	2,60	—	—	6,8	6,64
25	6,6	6,65	—	—	7,4	7,48	—	—
30	—	—	3,1	3,08	—	—	7,8	7,77
35	7,6	7,60	—	—	8,5	8,49	—	—
40	—	—	3,5	3,44	—	—	8,7	8,65
45	8,4	8,34	—	—	9,0	9,32	—	—
50	—	—	3,8	3,74	—	—	9,4	9,40
55	9,0	9,00	—	—	9,5	10,0	—	—
60	9,3	9,29	4,1	4,00	—	—	9,7	10,05

Bedenkt man die geringe Genauigkeit der Versuche und die approximative Natur der Theorie, so hat man Ursache mit der Uebereinstimmung der Zahlen zufrieden zu sein. Die Endresultate des zweiten Versuches weichen am meisten von der Theorie ab. Bei Schale a muss

man nicht vergessen, dass 6 Proc. Wasser zugesetzt werden. Bei Schale e war der Kalk schon so weit gesättigt, dass die letzte Wägung in die dritte Periode fällt. Diese Zahlen waren dem Verf. genügend, um dieselben zur Berechnung einer Chlorkalkkammer für eine wöchentliche Produktion von 25 Tonnen Chlorkalk zu verwenden. Und nach sechsjähriger Erfahrung kann der Verf. sagen, dass hier die Praxis mit der Theorie gestimmt hat.

c) *Anwendung der Versuchsresultate auf den Grossbetrieb.* Wie annähernd auch im Laboratorium die Salzsäure durch den Deaconprocess vollständig zersetzt werden kann, im Grossen kommen Zersetzungen bis 80 Proc. der verwendeten Salzsäure nur selten vor, namentlich dann nicht, wenn die Apparate durch Alter undicht geworden. Ausser in ganz neuen und vollkommen dichten Apparaten, muss man sich mit einer Totalzersetzung von 45 Proc. zufrieden geben, wenn das Gasgemenge aus gleichen Volumen Luft und Salzsäure, mit viel Wasserdampf gemengt, besteht. Nimmt man 50proc. Zersetzung an, so repräsentirt dieselbe einen recht guten Apparat. Wechselt die Zusammensetzung der Gase vor der Zersetzung, so wechselt auch die Tension des erzeugten Chlores. Eine eigenthümliche, aber nur innerhalb gewisser Grenzen giltige empirische Beziehung zwischen der Zusammensetzung der Gase und dem erzeugten Chlor lässt erkennen, dass die Tension des Chlorgases weit kleineren Schwankungen unterworfen ist, als die schwankende Zusammensetzung der Gase vor der Zusetzung erwarten liesse. Es fand sich nämlich, dass die Quantität des erzeugten Chlores unter sonst gleichen Umständen nahezu dem geometrischen Mittel aus der vorhandenen Menge Salzsäure und Luft proportional war. Ist die in der Volumeinheit des Gemenges enthaltene Salzsäure mit x und die Luft mit y bezeichnet, so ist die erzeugte Menge Chlor Cl, wenn c eine Constante bedeutet, $Cl = c\sqrt{xy}$. Da nun bei unvollständiger Zersetzung oder bei grossem Luftüberschuss die Tension des erzeugten Chlorgases ungefähr $\frac{Cl}{y}$ wird, so ist

$$\frac{Cl}{y} = c\sqrt{\frac{x}{y}}.$$

Man sieht also, dass die Tension des Chlores bedeutend kleineren Schwankungen unterworfen ist, als diejenige des zur Erzeugung angewendeten Salzsäuregases.

Geht man von der Voraussetzung aus, man hätte für gewöhnlich auf 1 Vol. Salzsäuregas $1^1/_2$ Vol. Luft, so würde dieses Gemenge bei vollständiger Zersetzung $^1/_2$ Vol. Chlorgas liefern, oder bei 50 Proc. Zersetzung $^1/_4$ Vol. Chlor, welches, mit dem übrigbleibenden Stickstoff und Sauerstoff gemengt, ein verdünntes Chlorgas mit etwa $^2/_{13}$ Vol. Chlorgas = 15 Proc. abgeben. Die Tension dieses Gases wäre 0,15 Atmosphären. Nimmt man an, diese Tension bliebe constant, so müssten die Chlorkammern so eingerichtet werden, dass in nicht allzu langer Zeit

die ganze Kalkschicht von einem Chlorgase mit nur 15 Proc. Chlor durchdrungen und zu gleicher Zeit sämmtliches Chlor absorbirt werde. Zum ersteren Zweck muss man die Dicke der Schichte, zum letzteren die Ausdehnung der Oberfläche berechnen. Weil nun das concentrirteste Chlorgas auf den schon nahe fertigen Chlorkalk geleitet, und das bereits von Chlor freie Gas über den frischen Kalk wegstreicht, so kommt der Kalk nach und nach mit Gasen in Berührung, in denen das Chlor von 0 bis 15 Proc. variirt. Man darf also durchschnittlich nur auf 7,5 Proc. Chlor rechnen.

Aendert man Formel (11) zunächst so ab, dass man anstatt Minuten Stunden einführen und die Tension des Chlorgases, welche dort als 1 angenommen, hier = 0,075 setzt; so erhält man

$$Q = 0{,}97\,(3{,}74 + \sqrt{3{,}87\,(t_1 - 1{,}93)}).$$

Es handelt sich darum, jetzt festzusetzen, welche Zeit man zur Beendigung der Absorption in den Kammern verwenden will. Da, mit Abrechnung der zum Kehren des Kalkes und anderen Operationen benutzten Zeit, bei den älteren Processen gewöhnlich 3 bis 4 Tage verstreichen, ehe der Kalk fertig ist, so setzte man die Deacon'schen Chlorkammern eine ähnliche Zeit fest und bestimmte $t_1 = 96$ Stunden. Setzt man diese Zahl in obige Formel ein, und berechnet den numerischen Werth derselben, so ergibt sich Q = 22,13 Grm., d. h. mit einer Tension von 0,075 würde Schale c in 96 Stunden 22,13 Grm. Chlor absorbirt haben, wäre die Kalkschichte hierzu tief genug gewesen. Es lässt sich aber leicht berechnen, wie tief diese Schichte hätte gemacht werden müssen. Den 22,13 Grm. Chlor, welche die Schale in 96 Stunden absorbiren würde, entsprechen zur Bildung von 36proc. Chlorkalk $(22{,}13 \times 64) : 36$ Grm. Kalkhydrat. Nach öfteren Bestimmungen ist das specifische Gewicht des Kalkhydrates mit Einschluss der Poren = 0,5, folglich das Volum des Kalkes $(22{,}13 \times 64) : (36 \times 0{,}5)$ Cubikcentim. Dividirt man diesen Ausdruck noch durch die Oberfläche der Schale c, deren Durchmesser 7,32 Centim. betrug, so erhält man die Schichthöhe, bis zu welcher man jene Schale hätte füllen dürfen, nämlich

$$\frac{22{,}13 \times 64}{36 \times 0{,}5}\;\frac{1}{3{,}66 \times 3{,}66 \times 3{,}14} = 1{,}93 \text{ Centim.}$$

Bedenkt man nun, dass dies stillschweigend voraussetzt, der Chlorkalk werde bis ganz unten vollständig gesättigt, und dass unsere Formel die letzte Periode nicht mit einschliesst, so verkürzt man der Sicherheit wegen diese Schichthöhe um den der letzten Periode entsprechenden Theil, welcher $(3{,}74 \times 0{,}97 : 22{,}13 =)$ 0,164 der ganzen Höhe beträgt. Zieht man dies von 1,93 ab, so erhält man als mit Sicherheit zu verwendende Schichthöhe in Deacon's Kammern 1,93 (1—0,164) = 1,61 Centim. In der That ist es die noch jetzt übliche Schichthöhe von welcher man abzuweichen suchte, aber mit so schlechtem Erfolg, dass man sie als das Maximum betrachten muss, das ungestraft nicht überschritten werden kann.

Der zweite Theil der Aufgabe ist bedeutend leichter. Sollen 25 Tonnen Chlorkalk per Woche in einer Kammer fertig werden, so müsste man bei theoretisch vollkommenem Betrieb einer continuirlichen Absorption entsprechend auch fortwährend fertigen Chlorkalk wegnehmen und frischen Kalk zufügen, und zwar mit einer Geschwindigkeit, welche in der Woche 25 Tonnen producirt. Dies lässt sich aber praktisch nicht ausführen; man muss die Operation des Auswechselns in eine tägliche umwandeln, also Kammersysteme verwenden. Da nun der Kalk 96 Stunden bedarf, ehe er fertiger Chlorkalk geworden, so muss man mindestens 4 Einzelkammern zum Betrieb und eine zum Auswechseln anlegen, also mindestens ein System von 5 Kammern. Sollen in 6 Tagen 25 Tonnen Chlorkalk fertig werden, so muss jedes einzelne System so viel Kalkhydrat fassen als $4^1/_6$ Tonnen Chlorkalk entspricht. Bei der ungeheueren Ausdehnung der Fläche stellte sich eine solche Einrichtung, welche in einer Einzelkammer $4^1/_6$ Tonnen Chlorkalk enthalten sollte, als für die Construktion ungünstig heraus. Man richtete deshalb die Kammern so ein, dass sie alle 16 Stunden auszuwechseln waren. Um Röhren zu ersparen, wurde das Gas in einer Kammer über die Etagen von der oberen nach der unteren, in der nächsten von unten nach oben geleitet. Je zwei solcher Abtheilungen gehörten zusammen und mussten zusammen ausgeschaltet und eingeschaltet werden. Man bedurfte also 96 : 16 = 6 solcher Doppelkammern für den fortwährenden Betrieb und noch eine Doppelkammer zum Chargiren. In der That bestehen Deacon's Chlorkammern aus 7 Doppelkammern mit 16 Etagen, also im Ganzen aus $7 \times 2 \times 16 = 224$ Etagen. Die 16 Etagen einer Kammer besitzen einen Flächeninhalt von 115 Quadratmeter, auf welche sich 0,92 Tonnen Kalkhydrat 1,6 Centim. tief aufstreuen lassen. Da man in der Woche von 6 Tagen 144 : 16 = 9 Doppelkammern wegnimmt, so entspricht dies $2 \times 9 \times 0{,}92 = 16{,}56$ Tonnen Kalkhydrat und diese liefern etwa 25 Tonnen Chlorkalk.

Die hier zu Grunde gelegte Theorie der Absorption ist auch geeignet, einige in der Praxis auftretende Eigenthümlichkeiten zu erklären. Man hat nämlich beobachtet, dass, wenn der Zersetzungsofen gut arbeitet und mehr Chlor liefert, dass dann die Kammern auch bedeutend mehr als 25 Tonnen Chlorkalk liefern können. Man hat unter Umständen 30 Tonnen, ja sogar schon 33 Tonnen Chlorkalk mit einem Deacon'schen Kammersystem in einer Woche dargestellt. Umgekehrt, arbeitet der Zersetzungsofen schlecht, so werden auch die Kammern zu klein, man kann das wenige Chlor nicht vollständig absorbiren, oder, wenn man es vollständig absorbiren will, so kann man keinen vollgrädigen Chlorkalk erzeugen. Da nämlich die sämmtlichen Geräthschaften und Werkzeuge nur für die eine Schichthöhe von 1,6 Centim. eingerichtet sind, so lässt sich diese nicht gut ändern. Steigt die Tension des Chlores beispielsweise durchschnittlich auf 0,10, so würde man statt 96 Stunden blos noch 72 Stunden gebrauchen, um die 1,6 Centim. hohe Kalkschichte zu durchdringen; daraus folgt, dass ein Kammersystem wie das beschrie-

bene es gestattet, jede Einzelkammer in der Woche zwei Mal aus und ein zu schalten. Dies entspricht schon fast 40 Tonnen Chlorkalk. Fällt umgekehrt die in der Volumeinheit enthaltene Quantität Chlor auf beispielsweise 5 Proc., so würde zur Durchdringung der 1,6 Centim. dicken Kalkschichte ungefähr 144 Stunden Zeit erfordert werden. Man bedürfte also 6 Kammersysteme zum fortwährenden Betrieb, welche nur jede 24 Stunden ausgeschoben werden könnten. Dies entspricht aber 16 Tonnen Chlorkalk. Fällt die Tension unter 5 Vol.-Proc., so werden die Kammern absolut zu klein, man kann dann das Chlor gar nicht mehr absorbiren. Alle diese Angaben beziehen sich auf einen Gasstrom von constanter Geschwindigkeit. Diese Betrachtungen zeigen auch, wie nothwendig es ist, das ganze Deacon'sche System so dicht wie nur möglich anzulegen; denn jede undichte Stelle verdünnt das Chlorgas mit einströmender Luft und trägt zur Verzögerung der Absorption bei. Wandelt man nun die obigen Formeln dahin um, dass sie angeben, wie tief ein Chlorgas von bestimmtem Chlorgehalt in einer bestimmten Zeit in eine Kalkschichte eindringt, so findet man:

$$S = 0{,}305 + 0{,}588 \sqrt{P\, t_1 - 0{,}145}\,, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

wo S die Schichthöhe in Centimeter bedeutet, welche in t_1 Stunden von einem Chlorgas, das in der Volumeinheit die Quantität P Chlor enthält, in 36proc. Chlorkalk übergeführt wird.

Mit dieser Formel lässt sich auch die Leistungsfähigkeit der bisher gebräuchlichen Kammern berechnen. Man findet z. B., dass eine ebene Kalkschicht von 10 Centim. Tiefe in 87 Stunden mit concentrirtem Chlorgas zum Kehren bereit ist, d. h. 27 Proc. Chlor enthält. Durchzieht man aber diese Kalkschichte mit Furchen, so dass der Kalk in Haufen mit einem Böschungswinkel von 60° in der Kammer liegt, und berechnet jetzt die nöthige Zeit, so findet man blos 39 Stunden. Man wendet selten eine solche tiefe Schichte an. Bei 15 Centim. Schichthöhe der gefurchten Haufen an den tiefsten Stellen bedarf man nach der Formel 20 Stunden, um 27 Proc. Chlor in den Kalk zu bringen. Dies ist von der in Wirklichkeit gebrauchten Zeit nur wenig verschieden. Im Winter kann man recht gut in noch weniger als 20 Stunden diese Operation beenden; im Sommer bedarf man mehr Zeit, aus Gründen, welche wir im nächsten Theile unserer Abhandlung besprechen werden. Jedenfalls zeigt die Formel den grossen Nutzen der Furchen an.

β) Einfluss fremder Gase auf die Bildung des Chlorkalkes. Unter allen Beimengungen, welche das Chlorgas enthalten kann, sind Kohlensäure, Salzsäure und Wasser die schädlichsten; die beiden letzten lassen sich leicht entfernen, die erstere gar nicht. Zwar fehlt es nicht an Vorschlägen, das Chlorgas von allfällig beigemengter Kohlensäure zu befreien, aber die sämmtlichen Methoden sind zu umständlich und gewöhnlich zu theuer. Es bleibt hier nur die Beherzigung des englischen Sprüchwortes übrig: „*Prevention is better than cure*". Wie bei den

verschiedenen Processen der Darstellung des Chlorgases die Kohlensäure zu vermeiden ist, ergibt sich aus Folgendem.

Bei der ältesten Methode, Chlor darzustellen, ist die einzige Kohlensäurequelle der Braunstein selbst, abgesehen von einem Gehalt des Kalkhydrates, das zur Absorption des Chlores verwendet wird. Hier kann man durch Auswahl des Materials vorbeugen. Auch ist der Gehalt an Kohlensäure in den verschiedenen Braunsteinsorten meistens unbedeutend. Die Dunlop'sche Methode, Chlor darzustellen, ist blos in einer einzigen Fabrik eingeführt, hat deshalb weniger allgemeines Interesse. Das Weldon'sche Mangan-Regenerationsverfahren, in der Fabrik von Gaskell, Deacon und Comp. zuerst im grösseren Maassstabe eingeführt, bietet namentlich drei Quellen von Kohlensäure. Die erste ist die in der Luft enthaltene Kohlensäure. Zur Oxydation von 1000 Kilo Manganoxydul sind ungefähr 16,000 Cubikmeter Luft nöthig. Diese 16,000 Cubikmeter enthalten ungefähr 6,4 Cubikmeter Kohlensäure, einem Gewichte von etwa 12 Kilo entsprechend. Diese Kohlensäure, so stellte man sich anfänglich vor, wird von der alkalischen Chlorcalciumlösung und dem Kalkhydrat absorbirt, und geräth der so entstandene kohlensaure Kalk mit dem erzeugten Mangansuperoxyd in die Chlorentwickelungsapparate, wo die Kohlensäure, dann durch die Salzsäure ausgetrieben, dem Chlor sich beimengt. Eine zweite Quelle der Kohlensäure beim Weldon-Regenerationsprocess ist der hierzu nöthige Kalk. Auf diesem Wege gelangen in 1000 Kilo Mangansuperoxyd etwa 5 Kilo Kohlensäure. Die dritte Quelle der Kohlensäure beim Weldon-Process ist die mit kohlensaurem Kalk neutralisirte Manganchlorürlösung. Diese Lösung ist aber gewöhnlich so heiss, dass die darin absorbirte Quantität Kohlensäure nur sehr klein sein wird. Nichtsdestoweniger ist gerade diese Quelle die gefährlichste dort, wo man nicht Gefässe genug hat, um die Lösung vor dem weiteren Gebrauch vollständig sich klären zu lassen. Es kommt dann manchmal vor, dass in der Lösung suspendirter kohlensaurer Kalk in das Oxydationsgefäss gelangt. Wo eine solche Verunreinigung überhaupt vorkommt, kann man auch deren Betrag nicht leicht schätzen. Aus Erfahrung ist aber dem Verf. bekannt, dass man auf diese Weise bisweilen den Chlorkalk verderben kann. Im Uebrigen sind die sämmtlichen Quellen zusammengenommen noch nicht bedeutend genug, um je sehr gefährlich zu werden. Auf 35,5 Thle. Chlor, welche entwickelt werden, fallen hier nur etwa 0,8 Thle. Kohlensäure. Gewöhnlich hält das zur Absorption benutzte Kalkhydrat 1 Proc. Kohlensäure. So kommt es, dass man in gutem Weldon-Chlorkalk etwa 1,5 Proc. Kohlensäure findet. Dies hindert aber nicht, den Chlorkalk 40 Proc. oxydirendes Chlor absorbiren zu lassen. (Da nun der Kalk auch noch Kieselsäure enthält, so kann eine Formel, welche blos 39 Proc. Chlor als zulässig erkennt, nicht richtig sein.) Die Kohlensäure ist also auch hier nicht zu schädlich und bei gut gebranntem Kalk nicht zu beachten.

Ganz anders verhält sich die Sache aber beim neueren Deacon-

process; dieser liefert ein verdünntes Chlorgas, ein mit Luft vermischtes Chlor. Wie beim Weldonprocess, so bedarf man auch hier einer gewissen Menge atmosphärischer Luft, um das Chlor zu erzeugen. Auf 1000 Kilo Chlorkalk kommen ungefähr 2500 Cubikmeter Luft, also nur $^1/_3$ von der beim Weldenverfahren verbrauchten Menge. Es wird deshalb einleuchten, dass die in der Luft enthaltene Kohlensäure hier noch von unbedeutenderem Einfluss sein muss als dort. Wollte man dies aber ohne weiteres so annehmen, so würde man sich täuschen. So lange Deacon's Apparate viel Chlor liefern, spürt man diese Quantität Kohlensäure kaum. Wenn aber die Thätigkeit des Zersetzungsofens abnimmt, macht sich die in der Luft enthaltene Kohlensäure fühlbar, indem sie die Tendenz hat, den auf den ersten Etagen der Kammer liegenden Kalk, welcher dem Eintritt des Chlores am nächsten liegt, so kohlensäurehaltig zu machen, dass man Schwierigkeit hat, denselben auf 35 Proc. Chlorgehalt zu bringen. Während des grösseren Theils einer Arbeitsperiode ist jedoch die in der Luft enthaltene Kohlensäure als unschädlich zu betrachten. Nun haben aber die Gase in Deacon's Apparaten einen langen Weg zurückzulegen und sind dabei gezwungen, auf einem Theile dieses Weges durch von Feuergasen umspülte Apparate zu gehen. Diese Apparate sind der Erhitzungsofen und der Zersetzungsofen. Der erstere ist sehr leicht vollständig dicht zu erhalten, der letztere dagegen ist nur bei grosser Vorsicht auf längere Zeit dicht. So kommt es dann, dass bisweilen recht viel Kohlensäure aus den Feuerkanälen dieses Ofens in das Chlorgas gelangt.

Bei der jetzigen Construktion des Zersetzers *(decomposer)*, welcher einen viereckigen, aus Gussplatten zusammengeschraubten Kasten bildet, ist es auch bei der grössten Vorsicht durchaus unmöglich, denselben abkühlen zu lassen, ohne seine Fugen zu öffnen. Nimmt man sich daher am Ende einer Arbeitsperiode nicht die Mühe, diesen Apparat höchst sorgfältig zu verkitten, so kann man ganz sicher darauf rechnen, während der nächsten Periode auch nicht eine einzige Tonne Chlorkalk vollgrädig zu erhalten. Wenn ein solcher Apparat neu ist, und vorausgesetzt, er sei gut montirt worden, ist er dicht genug und hält sich auch vollkommen dicht, so lange nicht allzu grosse Temperaturschwankungen vorkommen. Sobald aber Abkühlung eintritt, so ist es nicht möglich, den Apparat vor Sprüngen zu schützen, und hier beginnen dann die Beschwerden. Die Ursache dieses unfehlbaren Zerreissens der Fugen liegt ganz unzweifelhaft darin, dass während des Anheizens das Volum des Kastens wächst. Die Füllung rutscht nach, um das grössere Volum auszufüllen. So lange nun nicht abgekühlt wird, bleibt alles in Ordnung; wenn aber die Gussplatten sich zusammenziehen wollen, treten sie auf ein Hinderniss, welches unübersteigbar ist. Es soll jetzt nämlich die aus gebranntem Thon bestehende Füllung zurück gedrängt werden und ihr Niveau sich heben. Hierzu ist aber ein ganz ungeheuerer Druck nöthig. Nach Messungen, welche in der Fabrik von Gaskell, Deacon & Co. angestellt worden sind, beträgt dieser Druck bei 1 Fuss (0,3 Meter) Tiefe

der aus Thonkugeln bestehenden Füllung schon 5 Ctr. pro Quadratfuss oder 2000 Kilo auf 1 Quadratmeter, und der Druck nimmt zu im Quadrate der Tiefe. Da nun die Kästen 5 Meter tief sind, so kann man sich leicht einen Begriff von diesem Widerstand machen. Diesen Widerstand vermögen auch die Platten und Schrauben nicht auszuhalten. Man mache es deshalb zur Regel, den Apparat, noch während er heiss ist, zu entleeren. Während der Arbeit selbst lässt sich aber der Apparat ein ganzes Jahr genügend dicht erhalten, vorausgesetzt, dass er anfänglich dicht gewesen ist; ganz dicht ist er überhaupt nie. Beträgt aber die ganze Oberfläche aller Lecke zusammengerechnet nicht mehr als 1,5 Quadratcentim., so kann man denselben als praktisch dicht betrachten.

Verf. hat zur Prüfung solcher Apparate eine einfache Methode eingeführt, die auf der Vergleichung der zur Füllung des Apparates nöthigen Zeit beruht, wenn man erstens die Luft auspumpt und dann durch die gesammten Lecke den Apparat sich wieder füllen lässt, wobei man am Manometer den Vorgang der Füllung beobachtet. Wiederholt man den Versuch, öffnet aber noch ein Loch von bestimmter Grösse und vergleicht jetzt die zur Füllung nöthige Zeit mit der vorher erforderlichen, so hat man zwei Zahlen, welche sich zu einander verhalten umgekehrt wie die in beiden Fällen vorhandenen Oeffnungen. Dies gibt dann einen gewissen Anhaltspunkt, um über die Dichtigkeit zu entscheiden. Wenn der Apparat während der Arbeit undicht wird, so kann man manchmal durch Analysen der Gase an verschiedenen Stellen der Apparate sich über den Sitz des Leckes Auskunft verschaffen. Dies gelingt jedoch selten, und wenn es glückt, so ist es noch seltener möglich, ihn auszubessern, ohne den Apparat ausser Thätigkeit zu setzen. Um über den Betrag dieser Quelle der Kohlensäure einen Begriff zu geben, mögen folgende Zahlen hier angeführt werden, welche gefunden wurden, als die Gase schon so schlecht waren, dass der Chlorkalk nicht mehr über 32 Proc. Chlor zu bringen war. Man fand in 10,000 Volumen:

beim Eintritt in den Erhitzungsofen	5,0 Vol. CO_2
„ „ „ „ Zersetzungsofen	19,0 Vol. CO_2
„ Austritt aus dem „	38,5 Vol. CO_2

So viel über diese Quelle der Kohlensäure; sie ist die einzige, über welche, wenn sie überhaupt da ist, man fast keine Controle besitzt. Hier muss durch andere Construktionen abgeholfen werden. Die cylindrischen Oefen der Neuzeit sind hier ein wichtiger Fortschritt.

Die nächste, manchmal nicht unbedeutende Quelle der Kohlensäure bildet das Wasser, welches zum Waschen der Gase verwendet wird. Hier hat man leider auch keine grosse Wahl. Glücklicherweise ist die Menge der Kohlensäure, welche auf diesem Wege in die Gase gelangt, nicht sehr gross. Ein Waschthurm, welcher die sämmtlichen Gase für 25 Tonnen Chlorkalk zu waschen hatte, bedurfte für die Minute 25 Liter Wasser; 1 Liter desselben enthielt 0,3 Grm. Kohlen-

säure, als es in den Waschthurm einfloss. Beim Ausfluss aus dem Condensator war es frei von Kohlensäure, hatte sie also völlig an die Gase abgegeben. Man erhielt so täglich 10 Kilo Kohlensäure.

Eine vierte Quelle von Kohlensäure vermuthete Verf. anfänglich in den Koks, mit welchen der Waschthurm gefüllt war. Er fürchtete, dass das heisse Chlorgas auf die Koks einwirke und unter Mithilfe des Wasserdampfes Kohlensäure und Chlorwasserstoff bilde. Ein in dieser Richtung angestellter Versuch im Laboratorium schien dies zu bestätigen. Es wurden, nachdem ein solcher Waschthurm 6 Jahre lang zum Waschen dieses Chlorgases gedient hatte, die zurückbleibenden Koks von welchen der grösste Theil ziemlich stark angegriffen war, analysirt, und zwar das feine und das ganz grobe für sich. Man fand auch noch einige recht grosse, gut erhaltene Koksstücke. Folgendes sind die erhaltenen Zahlen.

	Klumpen.	Feinkörniges.
Kohle	74,4	49,4
Asche	25,6	50,6
	100,0	100,0
Kohle auf 100 Asche	299,0	97,6
Asche auf 100 Kohle	34,4	102,4

Man war anfangs geneigt, das Zurückbleiben der Asche und das Verschwinden der Kohle als Beweis anzusehen, dass das Chlor wirklich in der angegebenen Weise auf die Koks eingewirkt habe; aber es liess sich auch noch eine andere Erklärung der Erscheinung geben: Man nahm an, die Kohle sei weggeschlämmt worden. Da sich direkte Beweise der Schädlichkeit der Koks im Grossen nicht finden liessen, so wendet man noch jetzt Koks in diesen Waschthürmen an, namentlich weil Versuche, Kugeln von Thon anzuwenden, schlecht ausfielen.

Die sämmtlichen Quellen zusammen genommen sind aber für gewöhnlich, wenn der Zersetzungsofen in Ordnung ist, ohne Belang. Es lässt sich unter diesen Umständen mit dem verdünnten Chlorgase recht gut 37proc. Chlorkalk herstellen. Sobald man 35proc. Chlor im Kalk nicht mehr aufspeichern kann, muss man annehmen, der Ofen sei nicht mehr dicht. Am Ende einer Periode kann es aber vorkommen, dass aus den früher erwähnten Gründen 35proc. Chlorkalk nicht mehr hergestellt werden kann, auch wenn die Menge der Kohlensäure nicht Schuld daran ist. Dann lohnt sich überhaupt der Betrieb nicht mehr.

Was nun die Salzsäure betrifft, so sollte bei einer guten Waschvorrichtung dieses Gas im Chlor nicht nachweisbar sein. Der Wassergehalt der Gase ist beim Weldonprocess und bei dem älteren Verfahren unschädlich; höchstens im Sommer macht sich dieser unangenehm fühlbar. Versucht man aber Chlorkalk mit concentrirtem Chlorgas in Deacon-Kammern herzustellen, so findet man selbst den geringen

Wassergehalt schädlich. Bei verdünntem Chlor muss unfehlbar jede Spur von Wasser entfernt werden, ehe es möglich wird, guten Chlorkalk zu erzeugen.

a) *Die Absorption von Kohlensäure durch Kalkhydrat.* Setzt man Kalkhydrat in dünnen Lagen der Einwirkung von Kohlensäure aus, so bildet sich unter Ausscheidung des Hydratwassers und Entwickelung von Wärme kohlensaurer Kalk. Der Verlauf dieser Absorption wird dem Verlauf der Absorption von Chlorgas ähnlich sein und denselben Gesetzen folgen. Es war von Interesse, die Geschwindigkeit der Absorption mit derjenigen des Chlorgases zu vergleichen. Man durfte erwarten, dass die Geschwindigkeit der Absorption der Kohlensäure viel grösser wäre als diejenige des Chlores und zwar, weil erstens die Verwandtschaft des Kalkes zur Kohlensäure grösser ist als zum Chlor, und zweitens, weil die Absorptionsfähigkeit einer bestimmten Schicht selbst grösser ist für Kohlensäure als für Chlor. Man durfte erwarten, dass in gleichen Zeiten eine gewisse Kalkschichte gleiche Gewichte Kohlensäure und Chlor absorbirte. Um über diese Punkte ins Klare zu kommen, stellte Verf. mit demselben Apparate 3 Versuche an, deren Resultate in ähnlicher Weise wie früher beim Chlorgas in folgender Tabelle V zusammengestellt sind.

Zeit Minuten	Versuch I.		Versuch II.		Versuch III.	
	Absorbirte Kohlensäure (in Gramm) auf den Schalen*					
	a	b	a	b	a	b
5	1,6	—	1,0	—	1,4	—
10	—	1,4	—	0,7	—	1,0
15	2,6	—	2,2	—	2,4	—
20	—	1,9	—	1,3	—	1,4
25	2,7	—	2,7	—	3,0	—
30	—	2,3	—	1,6	—	1,8
35	2,7	—	2,7	—	3,0	—
40	—	—	—	1,8	—	2,0
45	2,7	—	—	—	—	—
50	—	2,7	—	—	—	—
55	2,8	—	—	—	—	—
60	—	3,1	—	—	3,0	2,5
65	—	—	—	—	—	—
12 Stund.	4,2	5,7	—	—	—	—

* Jede Schale mit 20 Gramm Kalkhydrat chargirt.

Diese Versuche ergeben nun zunächst eine Totalabsorption von höchstens 3 Grm. Kohlensäure pro Stunde. Die 20 Grm. Kalkhydrat, welche in der Schale sich befanden, hätten aber mindestens 15 Grm. Kohlensäure absorbiren können; es drang deshalb die Kohlensäure nur bis zu ganz geringer Tiefe ein. Gegen alle Erwartung ist die Absorption

der Kohlensäure bedeutend langsamer als diejenige des Chlorgases; denn es absorbirten 20 Grm. Kalkhydrat nach Tabelle IV 9,7 Grm. Chlorgas pro Stunde in Schale a. Auch dem Volum nach verhält sich die Absorption von Kohlensäure zu der des Chlores ungefähr wie 1 : 2. Anfänglich war die Absorption der Kohlensäure (wenn man das absorbirte Volum als Maass der Geschwindigkeit betrachtet) ganz ebenso rasch als die Absorption des Chlorgases in früheren Versuchen. In 5 Minuten absorbirten 20 Grm. Kalkhydrat 1,4 bis 1,6 Grm. CO_2 und 2,6 bis 3,5 Grm. Chlor in Schale a, und 1,0 bis 1,4 Grm. CO_2 einerseits und 1,8 Chlor anderseits in 10 Minuten in Schale b. Diese Zahlen könnten vielleicht darauf hinweisen, dass anfänglich die Geschwindigkeit der Absorption für Kohlensäure mindestens der für Chlor gleich, wenn nicht noch grösser war, und dass durch andere Umstände diese Absorptionsgeschwindigkeit sehr rasch abnimmt. Dies zeigen auch die Versuche. Schon nach 25 Minuten ist die Absorptionsfähigkeit der Schale a fast ganz erloschen, während Schale b noch immer Kohlensäure absorbirt. Hier scheint es, als ob die tiefere Kalkschichte von Einfluss wäre. Man darf dies jedoch wahrscheinlich nicht anders deuten als so, dass die tieferen Schichten das in den oberen frei gewordene Wasser aufnahmen, dadurch, die oberen Schichten trocken legend, dem Gase einen leichteren Eingang bereiteten. Stellt man die Resultate durch Curven dar, so sieht man leicht, dass anfänglich die Absorption von Kohlensäure ganz so verlief wie die des Chlores und der Oberfläche der Schalen proportional war; die störende Ursache wuchs mit der Absorption und muss in dem frei gewordenen Wasser liegen. Aus diesen Versuchen scheint hervorzugehen, dass die Verwandtschaftskraft eine Beschleunigung der Absorption kaum bewirkt, sondern dass die Absorption von anderen rein mechanischen Verhältnissen bedeutend mehr abhängt als von der Verwandtschaft, obwohl, wo diese fehlt, eine Absorption natürlich im chemischen Sinne nicht stattfinden kann.

b) *Absorption von Gemengen von Chlorgas und Kohlensäure.* Absorbirt man Gemenge von Kohlensäure und Chlorgas, so tritt neben den Fragen nach den rein mechanischen Einflüssen der Ausdehnung der Oberfläche und der Schichthöhe namentlich die Frage in den Vordergrund, in welchem Verhältniss der Kalk die beiden Gase absorbirt. Verf. gibt deshalb in folgender Tabelle VI nur die Resultate der Versuche über den Gesammtverlauf der Absorption, ohne weiteres beizufügen. Sie deuten auf ganz dieselben Gesetze, die schon bei der Absorption des Chlores besprochen wurden. Der störende Einfluss des frei werdenden Wassers macht sich nicht bemerkbar. Die Totalmenge der absorbirten Gase ist der Oberfläche der Schichte annähernd proportional und erreicht eine Grösse, welche der früher für reines Chlorgas gefundenen nahe kommt. Es scheint also, dass bei Gegenwart von Chlorgas die Kohlensäure eine störende Wirkung nicht äussert, so weit der Verlauf der Absorption selbst in Betracht kommt.

Zeit Minuten	Totalmenge absorbirter Gase				
	Versuch I.		Versuch II.		Versuch III.
	a	b	a	b	a
0	0	0	—	—	—
5	2,5	—	2,5	—	—
10	—	1,6	—	1,8	5,0
15	4,4	—	4,7	—	—
20	—	2,4	—	2,6	7,0
25	5,8	—	6,0	—	—
30	—	3,0	—	3,1	8,5
35	6,8	—	7,0	—	—
40	—	3,3	—	3,5	—
45	7,5	—	7,6	—	—
50	—	3,6	—	3,9	—
55	8,0	—	8,1	—	—
60	—	3,9	—	4,1	—
65	8,3	—	8,6	—	—
70	8,6	4,1	—	4,3	—
75	—	—	8,9	—	—

Die zu diesen Versuchen verwendeten Gase wurden analysirt, um das Verhältniss von Chlor und Kohlensäure darin festzustellen. Ebenso wurde die im Kalkhydrat absorbirte Kohlensäure und das Chlor darin bestimmt. Folgende Tabelle VII zeigt die Zahlen übersichtlich und auf Verhältnisse der Volume umgerechnet.

	Versuch I.		Versuch II.		Versuch III.	
	CO_2	Cl	CO_2	Cl	CO_2	Cl
Im Gasgemenge war vorhanden	1	1,07	1	14,3	1	15
In Schale a wurde absorbirt	1	0,831	1	7,27	1	10
In Schale b wurde absorbirt	1	0,755	1	5,30	—	—

Versuch	Absorbirt Schale a Grm.	Absorbirt Schale b Grm.	Tension des Chlores
1	4,92 Cl	2,41 Cl	0,51
2	8,25	3,75	0,93
3	8,17	—	0,94

Versuch	Absorbirt Schale a Grm.	Schale b Grm.	Tension der Kohlensäure
1	3,68 CO_2	1,99 CO_2	0,49
2	0,71	0,45	0,07
3	0,50	—	0,06

Die in vorstehenden Tabellen enthaltenen Zahlen lehren, dass der Kalk die Kohlensäure und das Chlor in anderm Verhältnisse absorbirt, als in dem im Gase ursprünglich gegebenen, und zwar hat die Kohlensäure offenbar den Vorzug. Dies ist leicht verständlich. Wie man weiss, zersetzt die Kohlensäure den Chlorkalk. Die oberste Kalkschichte kann deshalb noch Kohlensäure absorbiren, nachdem schon längst das Absorptionsvermögen für Chlor erloschen ist. Diese Zahlen zeigen ferner, dass die Absorption von Chlorgas auch hier wieder fast genau der Oberfläche der Schalen proportional ist und mit der Tension des Gases wächst. Aehnliche Verhältnisse ergeben sich für Kohlensäure. Für die Praxis ist der wichtigste Umstand, dass die Kohlensäure vorzugsweise absorbirt wird. Es erklärt dies die Thatsache, dass in Deacon's Kammern derjenige Chlorkalk, welcher an der Eintrittstelle des Chlorgases sich bildet, immer schwächer ist als der übrige, und dass die erste Kammer eines Systemes theilweise einen Reinigungsapparat für das Chlor bildet.

Nachdem der Verf. nun die Absorption von Chlor, Kohlensäure und von Gemengen beider Gase untersucht, bleibt nur noch übrig, über die Einwirkung von Kohlensäure auf Chlorkalk etwas beizufügen. Auf das eigenthümliche Verhalten des Chlorkalkes der Kohlensäure gegenüber wurde Verf. durch A. Parnell aufmerksam gemacht. Parnell versicherte, dass nach seinen Versuchen Chlorkalk durch Kohlensäure vollständig zersetzbar sei — so nämlich, dass sämmtliches Chlor als Chlor gasförmig entweiche, wenn trockene Kohlensäure über trockenen Chlorkalk geleitet werde. War dies wirklich der Fall, so konnte im Chlorkalk kein Chlorcalcium vorhanden sein. Verf. hat zu verschiedenen Malen den Versuch ausgeführt, es ist ihm immer gelungen, bedeutend mehr als die Hälfte des oxydirenden Chlores auszutreiben und ein Produkt zu erhalten, welches chlorometrisch einen Gehalt an Chlor nicht erkennen liess oder doch blos einen geringen. Es ist aber niemals gelungen, sämmtliches Chlor durch Kohlensäure auszutreiben. Der durch Kohlensäure zersetzte Chlorkalk riecht nach unterchloriger Säure, enthält 1,5 Proc. Chlor, welche sich chlorometrisch nachweisen lassen, also entweder in Form von unterchloriger Säure, oder als noch unzersetzte bleichende Verbindung. Dann finden sich noch 4 bis 8 Proc. Chlor, welche sich nach Behandlung mit schwefliger Säure oder salpetriger Säure mit Silberlösung nachweisen lassen, deren grösster Theil ebenfalls durch kochende Eisenchlorürlösung sich bestimmen lässt. Diese sind also in Form von chlorsaurem Kalk vorhanden, wobei das während der Bildung von Chlorat entstehende Chlorcalcium mit eingeschlossen ist.

Die Ursache dieser Chloratbildung mag in der Erwärmung zu finden sein, welche bei der Zersetzung stattfindet. Verf. glaubt jedoch, sie sei vielmehr auf Rechnung einer secundären Einwirkung des Chlorgases auf den nass gewordenen kohlensauren Kalk und den noch unzersetzten Chlorkalk zu schreiben. Von den vielen Versuchen führt der Verf. beispielsweise folgende an:

1) Ein Chlorkalk, welcher 38,5 Proc. oxydirendes Chlor enthielt, wurde mit Kohlensäure behandelt. Nachdem er sich in eine breiige Masse verwandelt, wurde er analysirt; es ergaben sich, auf das ursprüngliche Gewicht berechnet:

1,5 Proc. Chlor als gewöhnliche bleichende Verbindung.
6,0 Proc. Chlor als Chlorat und zugehöriges Chlorcalcium (1,00 Cl als Cl_2O_5, das übrige als Chlorcalcium).
12,5 Proc. Totalchlor.

Zieht man vom Totalchlor die Summe der beiden andern Zahlen ab, so bleiben 5 Proc. Chlor in Form von Chlorcalcium. Der obige Chlorkalk enthielt aber kein Chlorcalcium. Man kann deshalb die 38 Proc. Chlor folgendermaassen vertheilen:

Es entwichen	21 Proc. Chlor	als freies Chlor
	5 „ „	als unterchlorige Säure
Es blieben zurück	1,5 „ „	als bleichende Verbindung
	1,0 „ „	als Calciumchlorat
	10,0 „ „	als Chlorcalcium
	38,5 Proc.	

2) Ein anderer Chlorkalk von 36,5 Proc. Chlorgehalt wurde ähnlich behandelt und ergab folgende Resultate, auf das ursprüngliche Gewicht berechnet:

1,2 Proc. Cl als bleichende Verbindung
4,6 „ Cl als Chlorat und zugehöriges Chlorcalcium
6,5 „ Totalchlor.

Hieraus ergibt sich:

Entwichen	29,8 Proc. Chlor	als freies Chlor
	0,7 „ „	als unterchlorige Säure
Bleiben zurück	1,2 „ „	als bleichende Verbindung
	0,76 „ „	als Cl_2O_5
	4,54 „ „	als $CaCl_2$
	36,50 Proc.	

3) Ein anderer Chlorkalk, 38,5 Proc. Chlor enthaltend, ergab nach Zersetzung:

1,5 Proc. Chlor als bleichende Verbindung
4,25 „ „ als Chlorat und zugehöriges Chlorcalcium
9,14 „ Totalchlor.

Es entwichen	25,97 Proc. Chlor	als freies Chlor
	3,39 „ „	als HClO
Es bleiben zurück	1,50 „ „	als bleichende Verbindung
	0,71 „ „	als Chlorat
	6,93 „ „	als $CaCl_2$
	38,50 Proc.	

Die Bildung des Chlorats erklärt sich leicht durch die bekannte Erscheinung, dass, wenn freies Chlor auf nassen kohlensauren Kalk einwirkt, viel unterchlorige Säure sich bildet, welche sehr rasch sich in Chlorsäure umwandelt. Die Versuche erklären auch, weshalb in kohlen-

säurereichem Chlorkalke immer Chlorat gefunden wird, welches im guten Chlorkalke fehlt.

Die einzige andere schädliche Beimengung des Chlorgases ist die des Wassers. Bei der älteren Methode der Chlorerzeugung sowohl als beim Weldonprocess wendet man das gewaschene Chlorgas nass an. Weil hier das Chlorgas concentrirt ist, so kommen auf 100 Gew.-Thle. Chlor nur 0,6 bis 0,8 Gew.-Thle. Wasserdampf, und auf 100 Gew.-Thle. Chlorkalk höchstens 0,2 bis 0,3 Gew.-Thle. Feuchtigkeit, welche durchaus unschädlich sind. Das nach Deacon's Verfahren erzeugte Chlorgas enthält nur 15 Vol.-Proc. Chlor und sehr oft noch weniger. Es ist ebenfalls mit Wasserdampf gesättigt. Es fallen hier auf 100 Thle. Chlor 8 bis 10 Thle. Wasser oder auf 100 Thle. Chlorkalk 3 bis 4 Thle. Feuchtigkeit. Zwar könnte guter Chlorkalk 3 bis 4 Proc. Wasser aufnehmen, ohne gerade zu breiig zu werden, aber dies ist auch nicht die grösste Schwierigkeit, welche der Wassergehalt des verdünnten Chlores mit sich bringt. Der grösste Schaden, welchen das im Gase enthaltene Wasser anrichtet, ist der, dass es zur Bildung einer für das Gas nur schwer durchdringlichen Schichte Veranlassung gibt und so die Absorption der zur Bildung von vollgrädigem Chlorkalke nöthigen Menge Chlor verhindert. Zu gleicher Zeit begünstigt das Wasser ebenfalls die Bildung von Chlorat. Man muss deshalb, will man mit verdünntem Chlore guten Chlorkalk darstellen, die Gase vollständig trocknen. Dies geschieht in Koksthürmen, welche den gewöhnlichen zur Condensation von Salzsäure verwendeten Thürmen ganz ähnlich sind, aber kleiner, und mit Schwefelsäure beschickt werden. Anfangs wendete man Chlorcalcium an; man begegnete aber so grossen Schwierigkeiten und die Trocknung war so unvollständig, dass man sich gezwungen sah, zur Schwefelsäure Zuflucht zu nehmen. Auch die Kohlensäure, wenn sie vorhanden, gibt durch Ausscheidung von Wasser zur Bildung einer Kruste Veranlassung und verzögert so die Absorption, aber bedeutend weniger als im Gase vorhandenes Wasser. Hat man aber sämmtliches Wasser und sämmtliche Kohlensäure so gut als möglich zurückgehalten, so lässt sich denn auch mit verdünntem Chlorgase leicht hochgrädiger Chlorkalk erzeugen, wie dies jetzt von verschiedenen Fabriken, welche Deacon's Verfahren eingeführt haben, zur Genüge constatirt ist.

γ) *Einfluss der Wärme auf den Chlorkalk.* Es ist Thatsache, dass es im Winter viel leichter ist, Chlorkalk zu bereiten, als im Sommer. Zwar ist dem Verf. von Fabrikanten mitgetheilt worden, dass bei grosser Kälte die Absorption des Chlorgases viel langsamer sei, ja in einzelnen Fällen ganz aufhörte; Verf. hatte aber noch keine Gelegenheit, diese Erscheinung selbst zu beobachten und hat auch keine einschlagenden Versuche gemacht. Es ist aber leicht denkbar, dass die Absorptionsgeschwindigkeit mit der Temperatur zunimmt, wie dies ja für viele chemische Processe die Regel ist. Steigt die Temperatur in der Kammer über eine gewisse Grenze, so verwandelt sich der sonst feinpulverige Chlorkalk in eine krümlige Masse, welche man sofort als

überhitzten Chlorkalk erkennt. Die Absorption des Gases ist anfänglich so rasch und die Wärmeentwickelung so bedeutend, dass immer der Chlorkalk oberflächlich mit dieser krümligen Masse bedeckt erscheint. Will man also Chlorkalk schneller fabriciren, als die jetzigen Apparate es erlauben, so muss man zunächst dafür sorgen, dass die freiwerdende Wärme schnell genug abgeführt werde. Dies hat zum Beispiel Riddel in seinem (1875 in England patentirten) rotirenden Apparat gethan.

Nach des Verf.'s eigenen Bestimmungen beträgt die bei der Bildung von 36proc. Chlorkalk frei werdende Wärme 195 C. für eine Gewichtseinheit Chlorkalk. Soll also in der Kammer die Temperatur 50° nie übersteigen, so müssen die Wände der Kammer an die Umgebung in der Zeiteinheit ebenso viel Wärme abgeben, als im Innern während dieser Zeit frei wird. Dass dies im Winter sehr viel leichter geschehen kann als im Sommer, ist selbstverständlich. Sind die Kammern, wie dies jetzt fast immer der Fall ist, aus Metallplatten (Eisen oder Blei) gefertigt und vor den direkten Sonnenstrahlen geschützt, so ist diese Bedingung wenigstens für die Durchschnittstemperatur der Sommermonate erfüllt. Bei Kammern, die aus Steinplatten zusammengesetzt sind, bedarf es aber der besonderen Berechnung. Eine solche Berechnung, für die Deacon'schen Kammern angestellt, zeigte, dass die Schieferplatten, aus denen diese zusammengesetzt, nicht Wärme genug durchlassen, um es zu gestatten, concentrirtes Chlorgas in denselben zu verwenden. Ehe die durch die Wände verloren gehende Wärme der im Innern erzeugten gleich käme, würde die Temperatur im Innern auf 70 bis 80° steigen. Die Praxis hat auch die Unmöglichkeit der Verwendung des concentrirten Gases in diesen Kammern bestätigt. Ohne dieses Gas erst mit Luft zu verdünnen, lässt sich damit kein guter Chlorkalk herstellen.

Die Umwandlung, welche der Chlorkalk bei Ueberhitzung erleidet, besteht in der Umsetzung eines Theiles der bleichenden Verbindung in Chlorat unter Verlust eines Theiles Sauerstoff. Ein überhitzter Chlorkalk enthält immer mehr Chlorcalcium, als dem gebildeten Chlorat entspricht, was sich bei der Analyse dadurch zu erkennen gibt, dass die Titration mit Silberlösung nach vorangegangener Reduktion der Chlorsauerstoffverbindungen immer mehr Chlor anzeigt als die mit kochender Eisenlösung ausgeführte Chlorbestimmung. Bei der Anwendung von concentrirtem Chlorgas in Deacon'schen Kammern erhält man immer solchen Chlorkalk. Bei der dünnen Lage von Kalk und der grossen Oberfläche kann die sehr rasch entwickelte Wärme in dem verhältnissmässig beschränkten Raum und den dicken Wandungen nicht schnell genug entweichen. Der Kammerraum beträgt bei dem alten System etwa 45 Cubikmeter für 1 Tonne Chlorkalk wöchentlicher Produktion, während bei den Deacon'schen Kammern der Raum nur etwa 15 Cubikmeter beträgt. Die Verdünnung des Chlorgases ist also für diese Kammern eine eben so nothwendige Bedingung, als umgekehrt die Ausdehnung und geringe Dicke der Kalkschichte für die Absorption des

Chlorgases es sind. Will man Weldon'sches Chlorgas verwenden, so muss es erst mit Luft verdünnt und dann auch getrocknet werden, sonst gelingt die Fabrikation des Chlorkalkes in Deacon'schen Kammern mit diesem Gase nicht.

Zuweilen, aber sehr selten, kommt es vor, dass der Chlorkalk in den Fässern sich bedeutend erhitzt und zersetzt[1]). Man hat dies auf Rechnung der nicht gleichmässigen Vertheilung des Wassers geschrieben. Es mag dies allerdings dazu beitragen. Wäre dies aber wirklich die Ursache, so müsste diese Erscheinung öfters auftreten. In der Fabrik von Gaskell, Deacon & Co., wo mehr als 100 Tonnen Chlorkalk wöchentlich fabricirt werden, ist innerhalb 10 Jahren nur ein einziges Fass vorgekommen, welches, wie die Arbeiter es nannten, sich entzündete. Dagegen kommt es häufig vor, das Chlorkalkabfälle, welche mit Sägespänen in Berührung kamen, sehr schnell sich erwärmten, die beim Erwärmen stets sich zeigende rothe Färbung annahmen und Chlorgas ausstossen. Verf. ist daher geneigt, die Erscheinung auf zufällige Vermengung mit organischen Substanzen zu schieben. Das erwähnte Fass Chlorkalk verbreitete während 48 Stunden einen so starken Chlorgeruch, dass ihm nicht beizukommen war. Nach beendigter Zersetzung fand man das Volum des Kalkes bedeutend vermindert. Es hatte derselbe sich in einen harten Klumpen verwandelt. Es enthielt der Chlorkalk von ursprünglich 35,5 Proc. oxydirendem Chlor nur noch 33,5, auf das ursprüngliche Gewicht berechnet, von welchem aber nur 1,5 Proc. mit arseniger Säure, 14,5 Proc. mit kochender Eisenlösung, die übrigen durch Silberlösung bestimmbar waren. Dies entspricht

2 Proc. Chlor völlig verloren,
2,16 „ „ als Chlorsäure vorhanden,
31,34 „ „ als Chlorcalcium „

und einem Verlust von 4,7 Proc. Sauerstoff. Verf. versuchte, diese freiwillige Zersetzung dadurch nachzuahmen, dass er den Chlorkalk einfach erhitzte: 1) Ein Chlorkalk nach Deacon's Verfahren bereitet, enthaltend 37,5 Proc. Chlor, wurde bis zum Glühen erhitzt. Der Gewichtsverlust betrug 27,4 Proc. Auf das ursprüngliche Gewicht berechnet, ergab sich 28,25 Proc. restirendes Chlor. 2) Ein anderes Muster Chlorkalk, nach Weldon's Verfahren bereitet, ergab, dass von 36,5 Proc. Chlor noch 27,68 nach dem Glühen vorhanden waren. Bei beiden Mustern ergab sich ein Verlust von ungefähr $^1/_4$ des vorhandenen Chlores. Um zu entscheiden, ob dies etwa daher rühre, dass Cl_2O_3 sich entwickelte, wurde der Chlorkalk in einer Retorte erhitzt und die Gase aufgefangen, nachdem sie erst durch Kalilauge passirten. Die Analyse der Kalilauge ergab, dass diese nichts als reines Chlorgas absorbirte (deren Oxydationsvermögen entsprach genau ihrem Chlorgehalt). Das aufgefangene Gas war reiner Sauerstoff. Es war also in dieser Richtung

1) Vergl. dagegen C. Opl, Jahresbericht 1875 p. 440.

kein Grund vorhanden, warum genau ein $^1/_4$ Chlor sich verflüchtigen sollte; die Ursache konnte jetzt blos noch darin liegen, dass der Chlorkalk sich bestrebt, ein gewisses Verhältniss von Chlor und Sauerstoff zu hinterlassen. Wenn dem so wäre, so müssten verschieden starke Chlorkalkmuster auch verschiedene Mengen Chlor verlieren. Verf. constatirte durch Versuche, dass dies in der That der Fall ist.

Ein 27proc. Chlorkalk, dargestellt durch inniges Vermengen von 37,5 Proc. Chlorkalk mit Kalkhydrat, verlor beim Glühen nur 0,88 Proc. Chlor. Ein 29proc. Chlorkalk aus Deacon's Kammern (nicht vollständig fertig) verlor ebenfalls nur 0,8 Proc. Chlor. Hieraus scheint hervorzugehen, dass ein schwacher Chlorkalk beim Erhitzen kein Chlor, oder doch nur wenig verliert, und dass der Verlust bei höherm Chlorgehalt grösser wird. Es ist, als ob immer annähernd die Verbindung $CaOCaCl_2$ zurückbliebe. Es erscheinen diese Resultate, zusammen mit denjenigen, welche die Zersetzung des Chlorkalkes durch Kohlensäure darstellen, als eine Stütze der Ansicht, dass der Chlorkalk eine eigenthümliche Verbindung sei und kein fertig gebildetes Chlorcalcium enthalte.

C. Hensgen[1]) arbeitete über die Einwirkung von trockenem salzsaurem Gase auf verschiedene Sulfate. Die Hauptresultate sind nachstehende:

α) Kaliumsulfat (K_2SO_4) wird bei gewöhnlicher Temperatur von trockenem salzsaurem Gase nicht angegriffen, auch bei 100° war die Einwirkung eine nur mässige. Bei 300° liess sich in dem vorgelegten Wasser bereits eine wägbare Menge Schwefelsäure nachweisen. Eine vollständige Zersetzung tritt jedoch erst bei höherer Temperatur ein. Die Versuche, bei noch nicht eingetretener Dunkelrothglut in einem Glaser'schen Ofen angestellt, gaben fast quantitative Zersetzung in Chlormetall und freie Schwefelsäure.

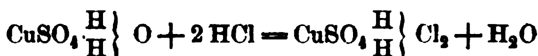
β) Entwässertes Natriumsulfat (Na_2SO_4), lässt sich ebenso wie das Kaliumsulfat nur bei höherer Temperatur vollständig zersetzen. Anders verhält es sich mit dem zehnfach gewässerten Salze. ($Na_2SO_4 10 H_2O$) geht schon bei gewöhnlicher Temperatur in einem Strome von Salzsäuregas vollständig in Chlornatrium über, auch bei einer Abkühlung bis (—17°) geht die Zersetzung, wenn auch langsamer, vor sich. Das Glaubersalz schmilzt hierbei zuerst in seinem Krystallwasser unter beträchtlicher Temperaturerniedrigung (—17°), dann aber steigt die Temperatur schnell und schwankt während der Zersetzung zwischen 53 und 55°. Dabei scheidet sich rasch ein feinkörniges krystallinisches Pulver (unter dem Mikroskope Würfelform zeigend) aus, welches, nach der Analyse aus reinem NaCl bestehend, sich schnell zu Boden setzt.

---

1) C. Hensgen, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1876 p. 1671 und 1674; 1877 p. 259; Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVIII Nr. 2 p. 73; Chem. Centralbl. 1877 p. 18.

γ) Entwässertes Lithionsulfat (Li_2SO_4) lässt sich unter denselben Bedingungen wie die entsprechenden Sulfate der Alkalien zersetzen und in Chlorid überführen, wobei jedoch immer kleine Mengen sich verflüchtigen. Das Salz $Li_2SO_4 + H_2O$ lässt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Salzsäuregas zersetzen. Es schmilzt in seinem Krystallwasser und nimmt die Salzsäure unter beträchtlicher Erwärmung auf. Die Zersetzung ist vollständig. Die über die Zersetzung von Calciumsulfat, Strontiumsulfat und Bariumsulfat ausgeführten Versuche im Glaser'schen Ofen bei Dunkelrothglut ergaben Resultate, die mit den früheren Versuchen von Boussingault übereinstimmen, d. h. die Zersetzung war nahezu vollständig.

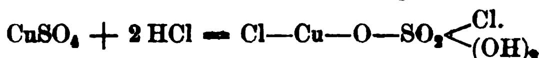
δ) Entwässertes Kupfersulfat ($CuSO_4$) wird von trockener Salzsäure stark angegriffen und scheint ein Additionsprodukt von der Zusammensetzung $CuSO_4 + 2\,HCl$ zu bilden. Die darüber früher angestellte Untersuchung von Kane (1836) wurde wiederholt und vervollständigt, da die sich früher ergebenden Resultate nicht genügend erschienen. Das Sulfat nimmt die Salzsäure unter starker Erhitzung auf und färbt sich dunkelbraun, es verliert dabei (wie schon Kane bemerkte) seine pulvrige Gestalt und ballt sich, scheinbar feucht geworden, zusammen, obwohl die eintretende Salzsäure vollkommen getrocknet war. Dieser Körper geht an trockener Luft über Aetzkalk unter vollständiger Abgabe der Salzsäure wieder in wasserfreies Sulfat über. In gewöhnlicher Luft färbt er sich zuerst grünlich und verwandelt sich zuletzt in das fünffach gewässerte blaue Sulfat. Beim Erhitzen verliert er gleichfalls wieder seine sämmtliche Salzsäure und wird weiss. In gleicher Weise wie das wasserfreie Sulfat verhält sich das einfach gewässerte Salz ($CuSO_4 + H_2O$). Aus dem gleichen Verhalten dieses Salzes liesse sich die schon von Kane erwähnte Vermuthung rechtfertigen, dass der Chlorwasserstoff das Wasser zu ersetzen im Stande ist nach der Gleichung



$$CuSO_4 \cdot \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O + 2\,HCl = CuSO_4 \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} Cl_2 + H_2O$$

Verschiedene Eigenschaften dagegen sprechen dafür, dass die Salzsäure an Stelle der Schwefelsäure getreten ist, namentlich gehört dahin das Feuchtwerden bei der Einwirkung, was sich wohl kaum anders als aus der Entstehung freien Schwefelsäurehydrates erklären lässt; die Farbe des Körpers stimmt mit der des wasserfreien Chlorides $CuCl_2$ vollkommen überein; ebenso gehört hierher die Unbeständigkeit der Verbindung selbst in trockener Luft. Beweis hierfür ist ferner der Versuch, dass, wenn man krystallisirtes Kupferchlorid ($CuCl_2 + 2\,H_2O$) mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet, man eine Verbindung von genau derselben Farbe erhält, die an trockener Luft über Aetzkalk gleichfalls Sulfat liefert. Dass bei der Zersetzung von $CuSO_4$ oder $CuSO_4 + H_2O$ mittelst Salzsäure gleichwohl Wärme frei wird, obschon die Neutralisationswärme der Schwefelsäure grösser ist als die der Salzsäure, erklärt sich aus der Condensation des gasförmigen Chlorwasserstoffes. Es wäre

indessen nicht unmöglich, dass nur ein Theil des Kupfersulfates nach der Gleichung $CuSO + 2\,HCl = CuCl_2 + H_2SO_4$ zersetzt würde. Vielleicht findet ausserdem noch die Umsetzung statt:



$$CuSO_4 + 2\,HCl = Cl{-}Cu{-}O{-}SO_2{<}{Cl. \atop (OH)_2}$$

welche in der Bildung von Chlorochromat (aus Salzsäure und Parachromat) ein Analogon haben würde



$$K_2CrO_7 + HCl = KCl + KO{-}CrO_2{-}Cl + H_2O$$

Ueber die Einwirkung auf das fünffache gewässerte Salz beabsichtigt der Verf. in nächster Zeit zu berichten. Jetzt erwähnt er, dass die aus wasserfreiem Kupfervitriol und Chlorwasserstoff entstehende Verbindung ohne Zweifel eine *wichtige Rolle bei der Chlorbereitung in dem* Deaconprocess *spielt.*

Jod und Brom.

Zur Entwickelungsgeschichte der Jodfabrikation lieferte E. C. C. Stanford[1]) Beiträge, von denen wir das minder Bekannte im Folgenden mittheilen[2]).

Das im Jahre 1811 von dem Pariser Seifenfabrikanten Courtois entdeckte Jod wurde bis zum Jahre 1841 in geringer Menge fabricirt. Die Einfuhr von Kelp nach Glasgow durch den Clyde betrug im letztgenannten Jahre 2565 Tons. Der Kelp diente den Zwecken der Seifensiederei und die dabei abfallenden Laugen wurden auf Jod verarbeitet. Im Jahre 1845 gab es in Glasgow vier kleine Fabriken, die mit der Darstellung des Jodes sich abgaben. Ein Jahr später zählte man schon 20 Werke, die aber nicht mehr von der Seifensiederlauge, sondern von dem Kelp selbst ausgingen. Die Kelpeinfuhr wuchs 1845 bis auf 6000 Tons. Die enormen Schwankungen in dem Preise des Jodes und die grosse Verschiedenheit in der Zusammensetzung des angewendeten Kelpes, waren die Veranlassung, dass eine Jodfabrik nach der anderen einging, so dass gegenwärtig nur noch drei Fabriken in und bei Glasgow Jod fabriciren. Die Preisschwankungen ergeben sich aus folgender Tabelle:

Das Pfund Jod kostete

1841	5 Schilling	1847	11 Schilling
1842	4,8 „	1848	11 „
1843	6 „	1849	11 „
1844	12 „	1850	10,8 „
1845	31,1 „	1851	8,8 „
1846	21,3 „	1852	15 „

1) E. C. C. Stanford, Chemic. News 1877 XXXV Nr. 909 p. 172.

2) Eine wörtliche Uebertragung der Stanford'schen Abhandlung bringt Dingl. Journ. CCXXVI p. 85—94.

Das Pfund Jod kostete

1853	15,4 Schilling	1865	7,8 Schilling
1854	12 „	1866	10 „
1855	18,4 „	1867	12 „
1856	13,8 „	1868	12,8 „
1857	12,4 „	1869	18 „
1858	10,6 „	1870	12,8 „
1859	9,8 „	1871	14,4 „
1860	8,6 „	1872	34 „
1861	7 „	1873	24,8 „
1862	5,8 „	1874	15,8 „
1863	5 „	1875	10,8 „
1864	8,4 „		

Die Einfuhr von Kelp, wie oben gesagt 1845 6086 Tons betragend, machte aus im Jahre

1850	11,421 Tons,
1855	5826 „
1860	7754 „
1865	13,741 „
1870	9257 „
1875	8648 „

Das Auslaugen des Kelps geht in der nämlichen Weise vor sich, wie das der Rohsoda in den Alkaliwerken. Die aus den Auslaugegefässen abfliessende Lauge zeigt 40—45° Tw. Sie wird in offenen Siedepfannen eingedampft und die sich dabei ausscheidenden Salze herausgekrückt. Bei etwa 62° Tw. scheidet sich ein Rohsalz ab, aus 50—60 Proc. Kaliumsulfat und 40 Proc. Natriumsulfat und Chlornatrium bestehend. Die heisse Lauge strömt in eiserne Kühler, in denen man sie drei Tage verweilen lässt, in welcher Zeit sich reichlich Chlorkalium krystallinisch ausscheidet. Die Mutterlauge dient zum wiederholten Auskochen von Kelp von getrifteten Seetangen [1]); in den Kühlern setzt sich aus der Lauge nach jedesmaligem Auskochen eine neue Portion Chlorkalium ab. Die zuletzt resultirende Mutterlauge von 85—90° Tw. wird mit $^1/_7$ Th. concentrirter Schwefelsäure versetzt und die Mischung 24 Stunden lang stehen gelassen. Dadurch werden die vorhandenen Sulfurete und Thiosulfate zersetzt und es scheidet sich Schwefel aus. Die von dem Schwefel getrennte Lauge wird mit einer gewissen Menge Braunstein und Schwefelsäure zuerst auf Jod und hierauf unter Zusatz einer neuen Menge Braunstein auf Brom verarbeitet [2]).

Das Jod wird gegenwärtig in Glasgow fabricirt von den Herren W. und M. Paterson und von Mr. Hughes und zwar aus Kelp, von der *North British Chemical Company* dagegen aus Seetangen. Die Produkte sind Jod, Brom, „*Muriate*" (enthaltend 80—95 Proc. Chlor-

1) Vergl. Jahresbericht 1863 p. 278.

2) Siehe die heute noch zutreffenden Beschreibungen von O. Krieg, Jahresbericht 1859 p. 166 und von G. Lunge, Jahresbericht 1865 p. 255.

kalium), „*soft Sulphate*" (50—65 Proc. Kaliumsulfat enthaltend), Kelpsalz (aus Chlornatrium und 5—10 Proc. kohlensaurem Natron bestehend), Kelpwaste (wesentlich kohlensaurer Kalk und Kieselerde) und Schwefelwaste (in trockner Gestalt 70 Proc. Schwefel enthaltend).

Die Herstellung des Kelps geschieht in Irland und auf den Inseln der Westküste. Er wird seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts in Glasgow eingeführt und fand wegen des in ihm enthaltenen Natriumcarbonates Anwendung. Bei Beginn des laufenden Jahrhunderts kostete die Tonne 20—22 Pfd. Sterl. und im Ganzen wurden davon etwa 20,000 Tons producirt. Nach dem Bekanntwerden der spanischen Barilla (von 1800—1822) war der Preis $10^1/_2$ Pfd. St. Nach der Aufhebung des Eingangszolles auf Barilla (1823) sank er auf $8^1/_2$ Pfd. St. und nach der Abschaffung des Salzzolles auf 3 Pf. St. und endlich im Jahre 1831 auf 2 Pfd. St. Von diesem Jahre an bis zum Jahre 1845 an verwendete man in Glasgow den Kelp nur in der Seifen- und Glasindustrie. Das Jahr 1845 war das Geburtsjahr der Jodbereitung und von da an wurde der Kelp wieder ein begehrter Artikel. Aber nicht nur für die Darstellung des Jods, sondern auch für die Chlorkaliumfabrikation wurde der Kelp von Bedeutung und der Preis desselben stieg bis auf 25 Pfd. St. Das Auffinden der Kalisalze in Stassfurt erniedrigte den Preis auf $^1/_2$ und die Fabrikation von Stassfurter Brom erniedrigte den Preis für 2 Pfund Brom (früher 1 Pfd. St. 18 Schill.) auf 2 Schill. Die Quantität des aus dem Kelp enthaltenen Broms beträgt etwa den zehnten Theil von der producirten Jodmenge.

Das aus dem Kelp gewonnene Jod hat bekanntlich einen gefährlichen Concurrenten in dem aus den Mutterlaugen bei der Verarbeitung der *Caliche* von Peru extrahirten Jod erhalten. In Glasgow beträgt die Jodproduktion aus Kelp jährlich 1000—1200 Ctr., wozu etwa 10,000 Ctr. Kelp nöthig sind. In Frankreich werden etwa 800 Ctr. Jod producirt, wozu 16,000 Ctr. Kelp (als Varec) verwendet werden. Die Menge des Jods in der Caliche wird auf 0,16 Proc. geschätzt, was auf die Tonne 3,58 Pfd. ausmacht. Da jährlich ungefähr 600,000 Tons Caliche verarbeitet werden, so liessen sich aus den Mutterlaugen etwa 18,750 Ctr. Jod erhalten, mithin das Neunfache von der heutigen Jodproduktion. Nimmt man nun auch nur den dritten Theil als der Wahrheit entsprechend an, so blieben immer noch 6000 Ctr. oder das Dreifache der europäischen Jodfabrikation.

In Glasgow ist die Joddarstellung gänzlich auf das Meerwasser angewiesen. Nach Sonstadt fände sich das Jod in dem Meerwasser in Form von Calciumjodat; es käme darin vor in der Menge von 1:250,000 d. i. in der Kubikmeile (engl.) Seewasser wären 11,072 Tons jodsaurer Kalk enthalten. Nach demselben Autor kommt

1 Th. Brom auf 3333 Th. Seewasser
1 „ Jod „ 368,110 „

Nach anderen Quellen findet sich dagegen 1 Th. Jod erst in 30 Millionen Theilen Seewasser. Die Seealgen, welche das Jod in ihren Organen ansammeln, enthalten an Jod und zwar in 100 Th. der getrockneten Alge[1]):

Laminaria digitata	0,29—0,45	Th.
" *saccharina*	0,27	"
Fucus serratus	0,08	"
" *nodosus*	0,05	"
" *vesiculosus*	0,029	"
Zostera marina	0,045	"

Mit Ausnahme der *Zostera marina* finden sämmtliche in Vorstehendem aufgeführten Algen zur Kelpbereitung Anwendung. Der Verf. nimmt die Gelegenheit wahr, auf seine 1862 empfohlene Methode der Destillation der Seealgen zurückzukommen und deren Vortheile hervorzuheben. Zum Schluss seiner Mittheilungen hebt er hervor, dass Thowald Schmidt in Aalborg in Vorschlag gebracht habe, die Kelpverarbeitung mit der Fabrikation von Ammoniaksoda (siehe das nachfolgende Referat. d. Red.) zu combiniren.

Thowald Schmidt[2]) (Direktor der chemischen Fabrik in Aalborg in Dänemark, in der man wöchentlich etwa 30 Tons Ammoniaksoda fabricirt) will (wie bereits oben in Stanford's Arbeit über Jodfabrikation angedeutet) aus dänischen Seealgen Jod, Kalisalze und Chlornatrium gewinnen, letzteres hauptsächlich deshalb, weil das Kochsalz in Dänemark mit einem hohen Einfuhrzoll belastet ist. Die Lauge von den eingeäscherten Seealgen (Kelp oder Varech) kommt zu den Mutterlaugen von der Ammoniaksodafabrikation, die, nachdem das darin enthaltene Ammoniak regenerirt worden ist, Kochsalz und Chlorcalcium enthalten. Die in der Varechlauge befindlichen Sulfate des Kaliums, Natriums und Magnesiums bewirken in Folge der Alkalinität der Flüssigkeit einen Niederschlag von Magnesiumhydroxyd und Gyps, der in der Papierfabrikation als Füllstoff Verwendung finden kann. Die zurückbleibenden Spuren von Sulfat entfernt man durch Chlorbarium. Hierauf setzt man eine Lösung von Bleinitrat zu, bis alles Jod als Jodblei gefällt ist, aus dem man dann freien Jod oder Jodkalium darstellt. Die filtrirte Flüssigkeit wird mit Natriumnitrat versetzt, um das darin enthaltene Chlorkalium in sogenannten Conversionssalpeter umzuwandeln, während das in den Mutterlaugen nach der Abscheidung des Salpeters durch Krystallisation bleibende Chlornatrium wieder in den Kreislauf des Ammoniaksodaprocesses tritt[3]).

1) Vergl. Jahresbericht 1862 p. 246.

2) Thowald Schmidt, Chemic. News 1876 XXXIV Nr. 778 p. 201; Bull. de la soc. chim. 1877 XXVII Nr. 12 p. 573.

3) Stanford bringt eine kurze Beschreibung von Th. Schmidt's Verfahren (Chemic. News 1877 XXXV Nr. 909 p. 178; Dingl. Journ. CCXXVI p. 93).

Jul. Thomsen[1]) ermittelte die Zusammensetzung des krystallisirten Jodbariums und fand, dass demselben (wie schon H. Croft[2]) gefunden) die Formel $BaJ_2 + 7H_2O$ zukomme. Das von G. Werther[3]) erhaltene Salz mit 2 Mol. Wasser gelang dem Verf. nicht darzustellen.

H. Kolbe[4]) fand, dass die Methode der Darstellung der Jodwasserstoffsäure, wie sie gleichlautend in den Lehrbüchern der Chemie von Fittig, v. Richter, Roscoe-Schorlemmer u. A. sich findet (1 Th. amorpher Phosphor, 15 Th. Wasser und 20 Th. Jod), nichts tauge, weil sie eine sehr wässrige, stark jodhaltige, dunkle Säure liefert. Besser sei es, in eine mit Kohlensäure gefüllte Retorte zu 10 Theilen gewöhnlichen Phosphors nach und nach einzutragen und das entstandene Gemisch von Zweifach- und Dreifach-Jodphosphor nach dem Erkalten mit 4 Theilen Wasser zu übergiessen. Bei gelindem Erwärmen entweichen Ströme von „jodfreier Jodwasserstoffsäure“.

Ueber die nordamerikanische Bromfabrikation[5]) geben die neuesten *Handelsberichte*[6]) folgende Mittheilungen. Während Europa für die Bromgewinnung in den Mutterlaugen von der Verarbeitung der Stassfurter Werke eine fast unerschöpfliche Quelle besitzt, hat die Entwickelung der Salzindustrie in den Vereinigten Staaten in der Nachbarschaft von Pittsburgh, im südlichen Ohio und Westvirginien eine Bezugsquelle von analoger Bedeutung geöffnet. In Folge der starken Zunahme der Produktion in jener Gegend gingen die Preise in New-York, welche im Jahre 1870 noch auf 90 cts. (3,6 M.) der Salzmineralien pro Pfd. standen, während der folgenden 5 Jahre bis auf 30 cts. (= 1,2 M.) loco New-York herab. In dieser Zeit drängte das amerikanische Brom das Stassfurter Produkt aus dem Londoner Markte und kam auch auf den Deutschen und Französischen Märkten in lebhafte Frage. Der niedrige Preisstand veranlasste schliesslich die Einstellung der Fabrikation sowohl bei den Pittsburgher als bei den Stassfurter Werken, und auch die Fabrikanten im Ohiothale mussten, obwohl sie fast die ganze Welt versorgten und in Folge des Reichthums und der Massenhaftigkeit ihrer Soolen und der wohlfeilen Feuerung noch am besten gestellt waren, bei solchen Preisen zum Theil noch Geld zusetzen, da die Produktion ihnen selbst auf 28 cts. (= 1,12 M.) zu stehen kam. Im Jahre 1873 übertraf die Produktion den Verbrauch. Die bedeutende

---

1) Jul. Thomsen, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 1343.

2) Journ. für prakt. Chemie LXVIII p. 402.

3) Journ. f. prakt. Chemie XCI p. 331.

4) H. Kolbe, Journ. f. prakt. Chemie 1877 XV p. 172; Chemic. News 1877 XXXV Nr. 991 p. 198.

5) Jahresbericht 1876 p. 425.

6) Handelsbericht von Gehe und Co. in Dresden, 1877 April p. 60; Septbr. p. 47.

Zunahme des Consums von Brompräparaten führte damals zur Errichtung vieler neuer Werke und zur Aufstellung verbesserter Destillationsapparate im Gebiete des Ohio- und Great-Kanawha-River, wo jetzt einige 50 Salzöfen im Gange sind, deren jeder ca. 200 Fass Salz und 100 Pfd. Brom pro Tag zu produciren vermag, und die 8—9 Monate des Jahres im Betriebe stehen. Auch die Central-Ohio-Salzgegend ist während der letzten Jahre eine von Bedeutung für die Bromgewinnung geworden. Dort sind die Werke aber meist klein und die ganze Produktion von Tuscarawa County beträgt nicht über 140 Pfd. pro Tag. Durch die Einführung vervollkommneter Apparate und Verwohlfeilerung des Materials sollen die Produktionskosten in Westvirginien auf die Hälfte zurückgegangen sein. Leider ist aber die ganze Produktion dergestalt von dem Gange der Salzwerke abhängig, dass sie von allen Zufälligkeiten, von welchen diese letzteren betroffen werden (und diese sind im Ohiothale sehr mannigfaltig), nothwendig mitbetroffen wird. Da nun die gegenwärtige Lage der Salzindustrie in Amerika eine solche ist, dass sich nicht leicht neue Quellen aufthun werden und die derzeitige Produktion von ca. 1500 Pfd. pro Tag zum Durchschnittspreise von 35 cts. (= 1,40 M.) fast vollständig im Lande verbraucht wird, so schien es Anfangs des Jahres 1877, als ob Amerika für die Versorgung des Europäischen Marktes zur Zeit so gut wie gar nicht in Betracht komme, dieser mithin wieder ausschliesslich auf die Produktion von Stassfurt angewiesen sein. Ja, man glaubte in Amerika sogar, es könnte später der Fall eintreten, dass die Vereinigten Staaten genöthigt wären, zur Deckung des eigenen Bedarfs auf dem Europäischen Markte selbst als Käufer aufzutreten. Diese Meinung aber war, wie sich später herausstellte, eine ganz irrige. In Folge der bedeutenden Preiserhöhung, welche die europäischen resp. deutschen Fabriken nach Abschluss der mit den Eosinfabriken gemachten Contracte eintreten liessen, wurde nordamerikanisches Brom in enormen Mengen nach Europa exportirt. Es gibt also eine gewisse Grenze im Preise des Broms, welche von unseren Fabrikanten nicht überschritten werden darf, wenn nicht die Amerikanische Concurrenz auf den Europäischen Markt herbeigezogen werden soll. Freilich ist und bleibt bei dem Bezug des transatlantischen Broms eine grosse Schwierigkeit mit der Verschiffung zu überwinden; allein auch dafür sorgen jetzt die Amerikaner durch dasselbe Auskunftsmittel, mit welchem seiner Zeit Ad. Frank sich den überseeischen Debit ermöglichte. Es wird von Amerika ein hochgrädiges (65 Proc.) Eisenbromür angeboten, das so ziemlich den Anforderungen entspricht und für welches nur zur Zeit im Verhältniss zum Brompreise zu hoch gefordert wird. Die Ursache der bedeutenden Steigerung ist ausser der Verwendung zur Fabrikation des Eosin's, die Erhöhung des Jodpreises, da Jod und Brom bei ähnlicher Verwendungsfähigkeit stets gleichen Schritt in den Conjuncturen zu halten pflegen.

Um Brom in Kochsalzmutterlaugen zu concentriren

empfiehlt H. Hahn[1]) (in Wyandotte, Michigan) folgendes Verfahren: Solche Werke, welche die Lauge nicht anderweitig verwerthen oder aus denen die schwefelsauren Salze bereits ausgeschieden sind und die den geringen Bromgehalt gewinnen wollen, können die erste Partie Lauge in einem grossen Bottich mit Chlorsilber versetzen, nach dem Lösen desselben mit Wasser auf das ungefähr 4fache Volumen verdünnen, wobei alles Bromsilber mit Chlorsilber ausfällt. Nach dem Absetzen zieht man die Lauge ab, indem man sie, um jeden Verlust an Silber zu vermeiden, durch einen mit grob zerkleinerten Blei gefüllten langen Trog ablaufen lässt. Bei den folgenden Portionen wird kein Chlorsilber zugesetzt. Der Niederschlag wird nach Fehling's und des Verf.'s Versuchen stetig reicher an Brom und wird schliesslich in Na(Br, Cl) verwandelt u. s. w.

C. Heinzerling[2]) liess sich (in England) eine Methode der gleichzeitigen Darstellung von Jod, Brom und Kaliumdichromat patentiren, ohne die jod- und bromhaltigen Rohstoffe zu nennen, die zur Anwendung kommen (siehe *Chrompräparate*).

Phosphor, Phosphorsäure und Phosphate.

J. Townsend[3]) stellt (nach einem französ. Patente) Phosphor aus Mineralphosphaten dar, indem er 100 Kilo davon mit 25 Kilo Kohlenpulver unter Zusatz eines Flusses (Kochsalz oder Borax) in Retorten bis zu 1100° etwa erhitzt. Der Phosphor wird in gewöhnlicher Weise aufgefangen. Das in dem Mineralphosphat enthaltene Eisen geht hierbei in Phosphür über.

Baye[4]) construirte einen Waschapparat für Phosphate. Auf die Darstellungen von Eisenphosphat nahmen Box, Auberin, Boblique und Leplay[5]) in England ein Patent. Roher phosphorsaurer Kalk wird in Salzsäure gelöst und die Lösung bis zum Ausfällen der Phosphorsäure mit einer Lösung von Eisenoxyd in Salzsäure versetzt. So gewonnenes Eisenphosphat wird als Desinficirungsmittel für Cloaken und dergl. verwendet, oder durch Calciniren mit Glaubersalz und Kohle in Natronphosphat überführt. Das zum Desinficiren

1) H. Hahn, eingelaufen bei der Redaktion des Jahresberichts den 22. Febr. 1877.

2) C. Heinzerling, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 722; Dingl. Journ. CCXXIV p. 659; Chem. Centralbl. 1877 p. 495; Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVII Nr. 7 p. 336.

3) J. Townsend, Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVII Nr. 2 p. 96; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 227.

4) Baye, Bullet. de la soc. d'encouragement 1876 p. 605; Dingl. Journ. CCXXIV p. 297.

5) Box, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1876 p. 1694; Chem. Centralbl. 1877 p. 288.

gebrauchte Salz gibt natürlich Ammoniakphosphat, welches zur Phosphorgewinnung benutzt werden kann.

J. T. Way[1]) (in London) liess sich (in England) ein Patent auf die Darstellung löslicher Calciumphosphate geben, welches seinem Inhalte nach identisch ist mit Irwine's Patent[2]) vom Jahre 1872. Behufs der Darstellung von Monocalciumphosphat löst W. Whittbread (engl. Patent)[3]) Calciumphosphate in Salzsäure, setzt zu der Lösung Kreide, bis die Entwickelung der Kohlensäure aufhört, lässt absetzen und zieht die klare Lösung ab, aus der sich beim Abkühlen Krystalle von Monocalciumphosphat absetzen. E. Erlenmeyer[4]) veröffentlichte im Interesse der Superphosphatfabriken folgende Notizen: 1) 1 Gewichtstheil saurer phosphorsaurer Kalk (dessen Zusammensetzung nach des Verf.'s Untersuchung durch die Formel:



$$CaH_4(PO_4)_2 + H_2O$$

ausgedrückt wird) ist erst in 700 Gewichtstheilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur vollkommen löslich; 2) durch eine kleine Menge von Wasser wird ein grösserer oder geringerer Theil des genannten Salzes in freie Phosphorsäure und unlöslich sich abscheidendes Dicalciumphosphat:



$$CaHPO_4 + (H_2O)_2$$

zersetzt. Es darf daher die Extraktion der Phosphorsäure auf dem Filter, welche Märcker[5]) als dasjenige Verfahren bezeichnet, das die richtigsten Resultate liefert, nur bei solchen Superphosphaten vorgenommen werden, welche — wie das von Fresenius[6]) untersuchte — ausser dem sauren phosphorsauren Kalk noch eine hinreichende Menge von freier Phosphorsäure enthalten, um die unter 2) angeführte Zersetzung zu verhindern. Wendet man dieses Verfahren bei solchen Superphosphaten an, in welchen keine freie Phosphorsäure enthalten ist, so kann die Menge der als Dicalciumphosphat unlöslich werdenden Phosphorsäure bis zu 8 Proc. der in der Form von Monocalciumphosphat vorhanden gewesenen Säure ausmachen. Auch die bisher angewandten Digestionsmethoden führen bei Superphosphaten der letztgenannten Art (ohne freie Phosphorsäure) nur dann zu richtigen Resultaten, wenn die zur Digestion verwendete Wassermenge mindestens das 700fache Gewicht des in dem Superphosphat enthaltenen sauren Phosphats beträgt.

---

1) J. T. Way, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 219.
2) Vergl. Jahresbericht 1872 p. 275.
3) W. Whittbread, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 417.
4) E. Erlenmeyer, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1876 p. 1839; Kohlrausch, Organ des Centralvereins für Rübenzuckerindustrie 1877 April p. 297; Chemic. News 1877 XXXV Nr. 896 p. 59.
5) Zeitschrift für analyt. Chemie XII p. 275.
6) Zeitschrift für analyt. Chemie X p. 309.

G. Jones[1]) stellt (nach einem engl. Patente) Natriumphosphat dar, indem er Thonerdephosphat durch Natronlauge zersetzt; aus der klaren Lauge krystallisirt durch Stehenlassen das Salz heraus (vorher ist doch wol die mitgelöste Thonerde abzuscheiden. d. Redakt.).

Krauthausen[2]) empfiehlt folgende Methode der Darstellung der Phosphorsäure[3]): 16 Pfd. (à 16 Unzen) Salpetersäure von genau 1,197 spec. Gew. werden in eine geräumige Retorte gebracht und 16 Unzen Phosphor in Stangen durch den Hals der schräg gelegten Retorte langsam und vorsichtig hinabgleiten gelassen. Die Retorte wird in ein Sandbad gesetzt, doch nicht mit Sand umschüttet, und mit einem Schwefelsäureballon, der als Vorlage dient, verbunden. Dann erwärmt man vorsichtig, bis ein prasselndes Geräusch, welches von der beginnenden Oxydation des Phosphors herrührt, wahrzunehmen ist. Das Feuer wird jetzt entfernt. Die Oxydation geht nun ruhig weiter, bis nach etwa 4 bis 5 Stunden das prasselnde Geräusch aufhört. Sobald die Entwickelung salpetriger Dämpfe nachlässt, wird zur Oxydation des noch unangegriffenen Phosphorrestes das Feuer von Neuem angezündet und so lange mit Erhitzen fortgefahren, bis die Salpetersäure grösstentheils abdestillirt ist und der Retorteninhalt klar und farblos erscheint. Dieser wird in einer Porcellanschale so lange erhitzt, bis keine sauren Dämpfe mehr entweichen, dann mit der dreifachen Menge destillirten Wassers vermischt und durch einen anhaltenden Strom von Schwefelwasserstoff von dem im Phosphor vorhanden gewesenen Arsen befreit. Das Schwefelarsen trennt man durch Filtriren, lässt das Filtrat in gelinder Wärme bis zum Verschwinden des Schwefelwasserstoffgeruches stehen, filtrirt nochmals ab und hat nun eine Lösung reiner Phosphorsäure, welche man durch Wasser auf die gewünschte Stärke bringt. Die abdestillirte Salpetersäure, welche ein specifisches Gewicht von 1,12 bis 1,13 besitzt, wird durch Zusatz stärkerer Säure wieder auf 1,197 gebracht und kann zur Oxydation neuer Mengen Phosphor dienen.

Grosheintz[4]) beschreibt ein Verfahren zur Darstellung der phosphorigen Säure. Er hat sich dabei bemüht, das gebräuchliche mühsame Verfahren zur Darstellung krystallisirter phosphoriger Säure, um namentlich die Abdampfung der wässerigen Lösung zu vermeiden, abzukürzen, indem er das Wasser vollständig mit Phosphortrichlorid sättigt. Das Phosphortrichlorid wird auf 60° erhitzt, durch einen

1) G. Jones, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 723.
2) Krauthausen, Arch. der Pharm. (3) VII Nr. 5 p. 410; Chem. Centralbl. 1877 p. 466.
3) Vergl. Markoe, Archiv der Pharm. (3) VI Nr. 6 p. 531 und Jahresbericht 1876 p. 439.
4) Grosheintz, Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVII p. 448; Chem. Centralbl. 1877 p. 418.

raschen Luftstrom verjagt und die Dämpfe durch zwei Flaschen geleitet, deren jede etwa 100 Grm. auf 0° abgekühltes Wasser enthält. Nach etwa 4 Stunden ist der Inhalt des ersten Ballons mit Trichlorid gesättigt und in einen dicken Krystallbrei übergegangen. Man giesst denselben auf einen mit Asbest verstopften Trichter und saugt die Mutterlauge durch die Wasserluftpumpe ab. Hierauf wäscht man die Krystalle drei Mal mit sehr kleinen Mengen auf 0° abgekühlten Wassers und trocknet das Produkt im Vacuum. Man erhält so reine phosphorige Säure. Der Inhalt des zweiten Ballons, in welchem das durch den ersten Ballon gegangene Phosphortrichlorid verdichtet worden ist, wird zu einer neuen Operation verwendet. Der freie Phosphor, von dem das Phosphortrichlorid schwer zu trennen ist, hindert bei dieser Darstellungsmethode nicht.

R. Kayser[1]) stellte fest, dass die in einer Senkgrube in Nürnberg gefundenen Krystallrinden Struvit seien, also dieselbe Verbindung, die seiner Zeit von Ulex[2]) in Hamburg und vor einigen Jahren von Rob. Otto[3]) in Braunschweig aufgefunden worden ist.

Sauerstoffgas.

Das von Boussingault[4]) herrührende Verfahren der Darstellung von Sauerstoffgas aus der Luft mittelst Bariumsuperoxyd ist bekanntlich im Grossen auf Schwierigkeiten gestossen, die zum Theil darin gipfeln, dass in Folge der angewendeten hohen Temperatur der Baryt so dicht wird, dass er keinen Sauerstoff aus der Luft mehr aufnimmt. Auch Gondolo's Vorschläge[5]) haben dem Uebel nicht abgeholfen. Dagegen hat Boussingault[6]) gefunden, dass die Zersetzung des Bariumsuperoxydes schon bei Rothglut erfolgt, wenn der Apparat luftleer gemacht wird, und dass hierbei der Baryt porös und wirksam bleibt.

Kohlenstoff und Kohlensäure.

E. H. v. Baumhauer[7]) bringt Mittheilungen über das Vorkommen der Diamanten im Handel. Er sagt, dass der Dia-

1) R. Kayser, Mittheil. des Bayer. Gewerbemuseums in Nürnberg 1877 Nr. 19 p. 74.
2) Vergl. v. Liebig und Kopp, Jahresbericht 1847/48 p. 1218.
3) Jahresbericht 1873 p. 304.
4) Jahresbericht 1855 p. 110; 1861 p. 192; 1864 p. 187.
5) Vergl. Jahresbericht 1868 p. 260.
6) Boussingault, Compt. rend. LXXXIV p. 521; Dingl. Journ. CCXXV p. 305.
7) E. H. v. Baumhauer, Poggend. Annal. (n. F.) I p. 462; Chem. Centralbl. 1877 p. 595.

mant keineswegs ausschliesslich farblos oder schwach gefärbt vorkomme, sondern er fände sich auch in schwarzen oder grauen Bruchstücken, die unter der Bezeichnung Carbonade oder Carbon in den Handel kommen. Gewöhnlich besteht letzterer aus eckigen oder abgerundeten Stücken, die oft schwarz glänzend sind, im Bruch ein mattes Ansehen haben und unter der Lupe eine grosse Anzahl Poren von ungleichen Dimensionen erkennen lassen. Wie sehr sich diese Substanz auch vom Diamant äusserlich unterscheidet, so kann sie doch nicht als eine wesentlich von ihm verschiedene Masse angesehen werden. Uebrigens hat der Verf. durch Vergleichung einer grossen Zahl von Carbonen und Diamanten die Ueberzeugung gewonnen, dass zwischen beiden eine scharfe Grenze nicht zu ziehen ist. Der Carbon findet sich in Brasilien und besonders bei Bahia immer als Begleiter des Diamanten, ist jedoch am Cap der guten Hoffnung noch nicht gefunden worden. Ausser diesen beiden Modifikationen gibt es noch eine dritte, welche den Edelsteinhändlern unter dem Namen Bord bekannt ist und in der Regel aus durchscheinenden, aber nicht durchsichtigen farblosen oder graulichen Sphäroiden besteht. Der Bord ist härter als der gut krystallisirte Diamant, und der Carbon noch härter als er. Deshalb werden beide von den Edelsteinhändlern geschätzt und ausschliesslich zum Schleifen des Diamants benutzt. Der Verf. hat eine Reihe von Dichtigkeitsbestimmungen ausgeführt, aus denen sich für die reinsten Diamanten im Mittel 3,51835 ergab, bezogen auf Wasser von 4°; er glaubt, dass der von v. Schrötter erhaltene Mittelwerth 3,51432 etwas zu klein ist. Die Dichte des Bordes oder des kugelförmigen Diamanten geht nicht viel über 3,50 hinaus und die des Carbons ist im Mittel etwa 3,24. — Durch Versuche wurde wiederum bestätigt, dass der Diamant beim Erhitzen unter Luftabschluss weder einen Gewichtsverlust erleidet, noch sich im Aeusseren verändert. Die Temperatur war Hellweissglühhitze und der Diamant befand sich in einem Platintiegel, welcher mit einem Glimmerblättchen bedeckt war, durch das man mittels eines Platinrohres Wasserstoff leitete. Man konnte auf diese Weise den Diamant während des Erhitzens beobachten. In keinem Falle hatte sich der Glanz durch die Hitze vermindert, ja bei einem vortrefflich geschliffenen Exemplar, welches 6—7 Karat wog, wurde der Glanz sogar bedeutend erhöht. v. Schrötter hatte bei seinen Versuchen beobachtet, dass die Oberfläche des geschliffenen Diamanten zuweilen matt wurde. Dies ist wahrscheinlich dadurch zu erklären, dass die Berührung mit der Luft nicht vollständig verhindert war (der Diamant war in Magnesia gebettet) oder dass er bei der hohen Temperatur eine reducirende Wirkung auf die Magnesia ausgeübt hat. Ein grüner Diamant, der von dem Verf. in einer Wasserstoffatmosphäre erhitzt wurde, war blassgelb geworden, sonst aber unverändert geblieben. Ein anderes dunkelgrünes opakes Exemplar hatte eine violette Farbe und zugleich eine grössere Durchsichtigkeit angenommen. Die braunen Diamanten verlieren ihre Farbe grösstentheils, werden graulich und nehmen eine viel hellere Farbe an, nur die gelb gefärbten Diamanten

bleiben gelb. — Erhitzt man den Diamant bei Luftzutritt, so ist es nicht nöthig, die Hitze bis zur Weissglut zu steigern, noch sie lange zu unterhalten, um ihn an der Oberfläche matt und opak zu machen. Diess ist der Effekt einer wahren Verbrennung, jedoch nur immer äusserlich, da durch Aufpoliren der Diamant wiederum zu seinem früheren Aussehen gebracht werden kann. Erhitzt man den Diamant in einer Sauerstoffatmosphäre, indem man durch das erwähnte Platinrohr einen Strom dieses Gases in den Tiegel leitet, so geräth er ins lebhafteste Glühen und verbrennt mit blendendem Lichte, lange bevor der Platintiegel roth glüht. Dieser Versuch wurde mehrmals wiederholt, wobei der Verf. immer dieselbe ruhige Verbrennung beobachtete. Von einer Schwärzung oder einer Verwandlung in Koks, einer Veränderung des Aggregatzustandes, einem Aufblähen, einer Schmelzung oder Erweichung, von einer Abrundung der Kanten oder Ecken hat sich nie etwas gezeigt. Dagegen wurde mit voller Sicherheit constatirt, dass der verbrennende Diamant im Tiegel von einer kleinen Flamme umgeben ist, deren äussere Färbung ein Blauviolet ist, ähnlich dem des verbrennenden Kohlenoxydes. Beim Erhitzen in einer Atmosphäre Wasserdampf erleidet der Diamant keine Veränderungen, wohl aber in einer Kohlensäureatmosphäre, wo er eine geringe Gewichtsabnahme erfährt. Letzeres beweist, dass er bei der Weissglühhitze fähig ist die Kohlensäure zu zersetzen und sich mit dem Sauerstoff zu verbinden.

Die Verwendung des Spatheisensteins zur Entwicklung von Kohlensäure[1]) wird neuerdings wiederholt von O. Schür[2]) (in Stettin) als nicht geeignet bezeichnet, „weil dies Mineral schwer sich aufschliessen lasse“ [3]). H. Vohl[4]) bringt eine vorläufige, sehr beachtenswerthe Notiz über die Möglichkeit der Benützung der Kohlensäurequellen des Kyllthales in der Eifel zu industriellen Zwecken (Mineralwässer, Bleiweiss, Berggrün). Die Kohlensäure sei absolut frei von Schwefelwasserstoff.

Bor.

W. Hampe[5]) (in Chlausthal) lieferte eine Arbeit über das Bor, die wir im Auszuge mittheilen. Seit dem Jahre 1857 gelten die zuerst von Fr. Wöhler und H. Deville[6]) durch Schmelzen von Aluminium

1) Jahresbericht 1872 p. 277.
2) Industrie-Blätter 1877 Nr. 8 p. 67.
3) Vergl. Jahresbericht 1874 p. 407 (Seyboth's Kohlensäuremaschine wird mit Kohlensäure betrieben, die durch Zersetzen von Spatheisenstein mit Schwefelsäure erhalten wurde).
4) H. Vohl, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1876 p. 1664.
5) W. Hampe, Annal. der Chemie CLXXXIII p. 75; Chem. Centralbl. 1876 p. 769; Chemic. News 1876 XXXIV p. 206; Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVII Nr. 12 p. 556.
6) Jahresbericht 1856 p. 78; 1857 p. 119.

mit Borsäure oder amorphem Bor erhaltenen Krystalle allgemein für krystallisirtes Bor. Es war deshalb sehr überraschend für den Verf., als ein specielles Studium dieser merkwürdigen Krystalle, sowohl der schwarzen wie honiggelben, ergab, dass beide keineswegs reines Bor, sondern Borverbindungen seien.

α) *Schwarze Krystalle.* Wöhler und Deville geben in ihrer Abhandlung an, dass eine Varietät des Bors, die sie bei dem Schmelzen von Borsäure mit Aluminium in Gaskohletiegeln neben rothgelben octaëdrischen Krystallen erhielten, metallglänzende Blätter bilde, deren Glanz wenigstens dem des Diamants gleichkomme; es sehe schwarz und undurchsichtig aus, sei jedoch in dünneren Theilen des Krystalls durchscheinend, sehr zerbrechlich wegen eines deutlichen Blätterdurchganges, ritze den Diamant und entstehe vorzugsweise, wenn Borsäure mit Aluminium bei relativ niedriger Temperatur und nur kurze Zeit geschmolzen werde. Es enthalte 2,4 Proc. Kohlenstoff und 97,6 Proc. Bor. Verf. hat gefunden, dass die wesentlichste Bedingung zur Entstehung von schwarzen Krystallen die Abwesenheit von Kohlenstoff beim Schmelzen von Borsäure mit Aluminium ist. Eisenschmelzhitze genügt, doch vergrössert eine höhere Temperatur die Ausbeute; die Schmelzdauer braucht nur zwei bis drei Stunden zu betragen. Am besten benutzt man englische Tiegel; man bringt in einen solchen Tiegel die durch Schmelzen vollständig entwässerte gröblich gepulverte Borsäure, legt das Aluminium in einem Stück oben auf und bedeckt es eben mit Borsäure. Wendet man mehrere Stücke Aluminium an, so vereinigen sich dieselben bei diesem Schmelzen mit Borsäure niemals zu einem einzigen Regulus. Der so beschickte Tiegel wird mit einem Deckel aus Tiegelmasse bedeckt, der Deckel mit Kaolinbrei sorgfältig verklebt und der Tiegel nun zweckmässig zum Schutze in einen hessischen gestellt. Den Zwischenraum zwischen beiden Tiegeln füllt man völlig mit reinem Quarzsand aus, der mit Salzsäure ausgekocht, gewaschen und geglüht ist und verklebt auch den Deckel des hessischen Tiegels. Nimmt man statt des englischen Tiegels einen hessischen, so wird dieser regelmässig von der Borsäure durchfressen, so dass in diesem Falle der äussere Tiegel und die Sandfüllung unumgänglich nothwendig sind, wenn der Versuch nicht verunglücken soll. Verf. benutzt gewöhnlich 100 bis 200 Grm. Aluminium und respektive 200 bis 400 Grm. Borsäure zu jeder Schmelzung. Als Brennmaterial dienten aschenarme Koks, die zu wallnussgrossen Stücken zerkleinert waren. Um durch möglichst langsame Abkühlung die Bildung grösserer Krystalle zu begünstigen, wurde, nachdem die Schmelzung etwa drei Stunden gedauert hatte, die den Ofen bedeckende Chamotteplatte fortgenommen, so dass der auf diese Weise verminderte Zug nur eine sehr langsame Verbrennung der Koks bewirken konnte und der Tiegel erst nach 12 bis 18 Stunden hinreichend erkaltet war, um aus dem Ofen genommen werden zu können. Beim Zerschlagen der Tiegel zeigte sich eine obere glasige Schlackenschicht von borsaurer Thonerde, dann eine dichte, graue, sehr harte Schicht von wechselnder Dicke, welche den am

Boden des Tiegels befindlichen Aluminiumregulus ringsherum einschloss, sich aber auch in's Innere desselben fortsetzte und hier theils streifen-, theils kugelförmige Einlagerungen bildete. Diese in concentrirter Salpetersäure, wie Salzsäure, völlig unlösliche, in concentrirter Schwefelsäure nur bei wochenlangem Kochen lösliche Masse erwies sich bei der Analyse als fast ganz reine Thonerde. Fast regelmässig schloss diese dichte Thonerdekruste den Regulus nach Oben hin gewölbeartig gegen die glasige Schlacke ab. Zwischen diesem Gewölbe und dem Aluminium befand sich dann gewöhnlich ein hohler Raum, wahrscheinlich durch Zusammenziehung des Regulus beim Erstarren entstanden. Namentlich diese frei liegende Metallfläche zeigte die schönsten schwarzen Krystalle, aber auch jene gewölbeartige Thonerdeschlacke war stets mit einer dünnen Aluminiumlage und prachtvollen schwarzen Krystallen ausgekleidet, die nach dem Wegätzen der Aluminiumhaut durch Salzsäure grösstentheils noch fest an der Schlacke hafteten und prächtige Krystalldrusen bildeten. Derartige Drusen erhielt man auch in ausgezeichneter Schönheit, wenn man einen Regulus nur an einer Stelle von der fest aufliegenden Thonerdeschlacke durch Abklopfen befreite und dann das Aluminium aus dem Inneren durch Salzsäure weglöste. Meistens legte man aber den Regulus ringsherum von Schlacke bloss und behandelte ihn dann mit Salzsäure. Während sich das Aluminium löste, schieden sich weisse und gelbe Flocken, sowie kupferrothe, sechsseitige Blättchen des früher als graphitförmiges Bor, später von Fr. Wöhler[1]) als Boraluminium, AlB_2, erkannten Körpers, neben den schwarzen Krystallen und leichten dunkelchocoladefarbenen glänzenden Flittern ab. Beim Behandeln dieses abfiltrirten und ausgewaschenen Rückstands mit Kalilauge lösten sich die weissen und gelben Flocken sofort in der Kälte unter Wasserstoffentwickelung zu einem Alkalisilicat auf, so dass erstere sicher aus Kieselsäure, letztere wahrscheinlich aus Wöhler's Silicon bestanden haben werden. Die Gegenwart von Silicium erklärt sich theils aus dem ursprünglichen Gehalt des Aluminiums an diesem Körper, theils mochte er aus der Kieselsäure des Tiegels beim Schmelzen reducirt sein. Bei dieser Behandlung mit Kalilauge trat noch die eigenthümliche Erscheinung ein, dass sie nach einiger Zeit die Flüssigkeit blau färbte, während sich zugleich die Wandungen des Platingefässes, in dem das Digeriren erfolgte, sowie zuweilen auch die schwarzen Krystalle selbst mit einem dünnen rosarothen Hauch überzogen, der sich als Kupfer erwies. Das Kupfer stammte aus dem Aluminium. Obwohl sich die den schwarzen Krystallen noch beigemengten kupferrothen Blättchen von Boraluminium, wie auch die chocoladefarbenen Flitter, die sich, als Silicium erwiesen, durch tagelang fortgesetztes Kochen mit Kalilauge hätten auflösen und entfernen lassen, so wurde es doch vorgezogen, den grössten Theil derselben mit Wasser abzuschlämmen und nur den beigemengt bleibenden Rest auf die angegebene Weise zu beseitigen. Es war diess

1) Jahresbericht 1867 p. 250.

erreicht, wenn sich beim Kochen mit Kalilauge schliesslich keine Spur von Wasserstoffentwickelung mehr zeigte. Nachdem der Rückstand mit concentrirter Salzsäure ausgekocht und schliesslich gewaschen war, bestand er aus reinen schwarzen Krystallen, vermengt und zum Theil auch verwachsen mit Stückchen der unlöslichen Thonerde. So weit wie möglich wurden die schwarzen Krystalle ausgelesen. Die Ausbeute an Krystallen war nur gering; aus 100 Grm. Aluminium erhielt man etwa nur 2,5 bis 3 Grm. Krystalle, davon höchstens 1 Grm. in Form ausgelesener, völlig reiner, während der Rest von 1,5 bis 2 Grm. mit Thonerdeschlacke vermengt blieb.

Um die Bildung von Thonerde zu vermeiden und zugleich eine grössere Ausbeute an schwarzen Krystallen zu erzielen, wurden noch andere Darstellungsweisen versucht, die auf die Zerlegung von Borfluorid durch Aluminium berechnet waren. Zunächst wurde Aluminium mit einem Gemenge von Borsäure und Kryolith, oder Borsäure und Flussspath, geschmolzen. Von einem solchen Gemisch wurden etwa 5 Theile auf 1 Theil Aluminium genommen. Während die Kryolithmischung stets eine schön geschmolzene dichte glasige Schlacke gab, aus welcher sich der Regulus leicht loslöste, lieferte die Flussspathmischung meistens eine blasige Masse, in der das Aluminium sich zu kleineren Königen vertheilt hatte, die sehr schwer von Schlacke zu befreien waren. Nur die erste Mischung liess also die Einmengung von unlöslicher Schlacke vermeiden, gab aber, eben so wie auch die zweite Mischung, wahrscheinlich in Folge des Umstands, dass die Entwickelung des Borfluorids bereits bei einer niedrigeren Temperatur stattfand, als diejenige ist, bei welcher dasselbe durch das Aluminium zerlegt wird, eine noch weit geringere Ausbeute als das Schmelzen mit Borsäure.

Endlich wurde durch Ueberleiten von Fluorborgas über geschmolzenes Aluminium die Verbindung zu erzeugen gesucht. Zu dem Ende brachte man 30 Grm. Aluminium in zwei Porzellanschiffchen in eine Porzellanröhre, verband dieselbe mit einem Entwickelungsapparate aus Blei, der 70 Grm. Borsäure, 140 Grm. Flussspath und 400 Grm. concentrirte Schwefelsäure enthielt und mit einer leeren Glasflasche zur Condensation etwa übergehender Schwefelsäure verbunden war. Ferner stand dieser Bleiapparat mit einem continuirlichen Wasserstoffentwickelungsapparate in Verbindung. Man liess nun von Anfang bis zu Ende des Versuchs Wasserstoff durch den Bleiapparat und aus diesem durch das Porzellanrohr treten, um alle Luft abzuhalten und entwickelte erst Borfluorid durch Erwärmen des Bleiapparats, nachdem das Aluminium geschmolzen war. Die Einwirkung des Borfluorids auf dieses konnte nur etwa $1^3/_4$ Stunde fortgesetzt werden, da sich das entstandene Fluoraluminium hinter den Schiffchen condensirte und die Röhre verstopfte. Es schlug sich grösstentheils in den bereits von H. Deville beschriebenen klaren Würfeln nieder. In dem vorderen Schiffchen befand sich nur noch ein kleiner, etwa 3 Grm. schwerer, sehr spröder Regulus, in dem zweiten Schiffchen ein solcher von etwa 7 Grm. Röhre wie Schiff-

chen waren sehr stark angegriffen. Die Reguli enthielten reichlich Silicium und gaben, ebenso behandelt wie die beim Schmelzen mit Borsäure erhaltenen Reguli, 0,375 Grm. der schwarzen Krystalle, aber nur in äusserst kleinen unansehnlichen Formen.

Was die Eigenschaften dieser Krystalle betrifft, so sind die meisten derselben bereits in der Abhandlung von Wöhler und Sainte-Claire Deville angegeben. Die Meinung jedoch, sie gehörten dem quadratischen Systeme an, wie die gelben sogenannten Borkrystalle, ist irrig. Eine krystallographische Bestimmung von v. Groddeck zeigte, dass sie dem monoklinischen Systeme angehören. Die Krystalle sehen schwarz aus, sind jedoch in ganz dünnen Blättchen oder Splittern mit dunkelrother Farbe durchscheinend, ähnlich wie Rothgültigerz. Auch geben sie ein braunrothes Pulver. Sie besitzen einen ausserordentlichen Glanz, laufen beim starken Erhitzen an der Luft blau wie Stahl an, sind jedoch selbst im Sauerstoffstrome bei einer Temperatur, bei welcher der Diamant mit Leichtigkeit verbrennt, unveränderlich. Von Salzsäure und Kalilauge werden sie nicht angegriffen; von kochender concentrirter Schwefelsäure nur bei vielstündiger Behandlung und auch dann nur oberflächlich. In concentrirter heisser Salpetersäure lösen sie sich allmälig vollständig auf.

Auf geschmolzenem Kaliumhydroxyd oder Bleichromat oxydiren sie sich mit Feuererscheinung. Geschmolzener Salpeter greift sie nicht an, geschmolzenes Kaliumbisulfat löst sie langsam auf. Mit Platin geben sie bereits in der Löthrohflamme eine leicht schmelzbare Legirung. Ihre Härte liegt zwischen 9 und 10, d. h. sie sind härter als Korund, jedoch, wie von einem Diamantschleifer in Amsterdam ausgeführte Versuche ergaben, etwas weicher als Diamant. Ihr specifisches Gewicht beträgt 2,5345. Die Analyse führte genau zu der Molecularformel AlB_{12}. Die Krystalle sind also Zwölftel-Aluminiumbor.

	Gefunden					Berechnet für AlB_{12}
Al . . .	16,85	17,05	17,00	17,16	17,30	17,24
Fe . . .	0,16		0,09		—	—
Cu . . .	0,04		0,07		—	—
Bo aus der Differenz	82,95		82,84		82,70	82,76
	100,00		100,00		100,00	100,00

Dass die geringen Beimengungen von Eisen und Kupfer keinen Einfluss auf die Farbe der Krystalle geäussert haben, zeigte ein Versuch mit 5 Grm. völlig eisen- und kupferfreien Aluminiums. Die mit diesem Aluminium durch Schmelzen mit Borsäure erzeugten Krystalle, die zufällig sehr schön und gross ausgefallen waren, hatten genau dieselbe schwarze, nur in dünnen Schichten dunkelroth durchscheinende Farbe, wie die obigen Krystalle.

β) Gelbe Krystalle. Schmilzt man nach den Angaben von Fr. Wöhler und H. Deville Borsäure mit Aluminium in Gaskohletiegeln sechs Stunden bei Nickelschmelzhitze, so erhält man neben wenig schwarzen

Krystallen vorwiegend gelbe quadratische Krystalle, die für die gewöhnlichste Form krystallisirten Bors galten.

Um das zu den nachstehenden Untersuchungen verwendete beträchtliche Material an diesen Krystallen zu gewinnen, waren circa 20 Schmelzungen erforderlich, bei denen Höhe wie Dauer der Schmelztemperatur vielfach modificirt wurde. Es zeigte sich, dass bei einer geringeren Schmelzdauer als fünf Stunden, d. h. als der von Wöhler und Deville angegebenen Minimalzeit, mehr schwarze monoklinische, als quadratische gelbe Krystalle resultiren, erstere jedoch auch dann niemals gänzlich fehlen, wenn man zwölfstündige Schmelzdauer bei der höchsten im Gebläseofen erreichbaren Temperatur gibt. Die für den Process erforderliche Temperatur darf nicht unter Roheisenschmelzhitze herabgehen; ist sie höher so steigert sich die Ausbeute etwas. Verf. benutzte vorzugsweise starkwandige Graphittiegel verschiedener Grösse, die innen mit einer Schicht reinen Graphits ausgefüttert waren. Diese Graphitschicht vermochte die zähflüssige Borsäure beim Schmelzen nicht zu durchdringen. Man erreichte also durch diese Ausfütterung nicht allein den Vortheil, dass jede Aufnahme von Eisen, Silicium u. s. w. aus dem Tiegel durch das Schmelzgut ausgeschlossen war, sondern auch dass nach beendigtem Schmelzen Regulus wie Schlacke leicht aus dem Tiegel herausgeschafft werden konnte, ohne diesen zu verletzen, so dass er, nach neuer Ausfütterung, wiederholt gebraucht werden konnte. Genau wie bei der Darstellung des Zwölftel-Aluminiumbors erhielt man auch hier eine obere glasige Schlacke von Aluminiumborat und eine den Regulus fest umlagernde dichte, sehr harte, von unlöslicher Thonerde, die auf der inneren, dem Aluminium zugekehrten Seite in Hohlräumen oft prächtige octaëdrische gelbe Krystalle aufgewachsen erhielt. Die Isolirung der Krystalle aus dem Regulus geschah in der nämlichen Weise, wie bei den monoklinen Krystallen beschrieben ist, nur benutzte man zum Lösen des Regulus nicht Salzsäure, sondern verdünnte Kalilauge. Aus dem zurückgebliebenen Gemenge von gelben quadratischen, schwarzen monoklinen Krystallen und unlöslicher Thonerdeschlacke wurden erstere ausgelesen. Von 100 Grm. angewendetem Aluminium erhielt Verf. durchschnittlich nur 1,5 Grm. völlig reine quadratische gelbe Krystalle und ausserdem noch etwa 2 bis 2,5 Grm. eines Gemenges von gelben und schwarzen Krystallen, untermischt und verwachsen mit Schlacke. Da es wünschenswerth war, ein etwas grösseres Quantum von Krystallen derselben Darstellung zu gewinnen, so benutzte Verf. die Clausthaler Hütte. Die Ausbeute des Versuchs belief sich auf 5,528 Grm. völlig reine gelbe Krystalle, auf etwa 7 Grm. mit etwas Schlacke vermengte gelbe und etwa 0,5 Grm. schwarze monokline Krystalle. Eine krystallographische Untersuchung des Materials an gelben quadratischen Krystallen durch von Groddeck ergab keine anderen Formen, als die bereits von Sella (1857) beobachteten. Ihre Farbe ist honiggelb und zwar ist dies ihre Charakterfarbe und nicht, wie Wöhler und Deville meinen, eine unwesentliche, durch einen Gehalt von sehr

kleinen Mengen fremder Beimischungen bedingte; denn einmal enthielten die Krystalle, wie die Analyse ergab, nur *sehr geringe* Mengen von Eisen und Kupfer, und dann zeigten Krystalle, die mit eisen- und kupferfreiem Aluminium dargestellt waren, genau dieselbe Farbe wie alle anderen. Je kleiner die Krystalle, um so durchscheinender sind sie und um so heller gelb ist ihre Farbe. Bei zunehmender Dicke erscheinen sie dunkler gelb und verlieren mehr und mehr an Durchscheinenheit, bis sie bei ungefähr 2 Millim. Dicke das Licht nicht mehr durchlassen, so dass grössere Krystalle nur an den Kanten durchscheinen und eine braungelbe Farbe zeigen. Sie können ziemlich leicht zerbrochen werden, zeigen einen muscheligen Bruch und geben beim Zerreiben ein honiggelbes Pulver. Besonders bemerkenswerth ist der Diamantglanz der Krystalle und ihre Härte, welche die des Korunds übertrifft, jedoch der des Diamants etwas nachsteht, nach Versuchen, die gleichfalls vom Verf. in einer Diamantschleiferei in Amsterdam ausgeführt wurden. Auch zeigte sich dort, dass sich die Krystalle ihrer Zerbrechlichkeit wegen nicht wohl schleifen und fassen lassen. Ihr specifisches Gewicht beträgt 2,615.

Die Analyse dieser Krystalle führt zu der Formel $C_2Al_3B_{48}$ wie nachstehende Zusammenstellung zeigt:

	Gefunden					Berechnet für
	1.	2.	3.	4.	Mittel	$C_2Al_3B_{48}$
Al . . .	13,45	13,18	13,06	12,94	13,15	13,002
Fe . . .	0,26	?	0,24	0,24	0,24	—
Cu . . .	0,05	?	0,08	—	0,04	—
C . . .	3,67	?	3,71	3,89	3,76	3,783
Bo aus der Differenz	82,57	?	82,91	82,93	82,81	83,215
	100,00	—	100,00	100,00	100,00	100,000

Auf Grund dieser Analysen kann kein Zweifel darüber obwalten, dass dieser für krystallisirtes Bor gehaltene Körper Aluminiumkohlenstoffbor ist von der angegebenen empirischen Formel. —

Silicium.

Zur Darstellung des Kieselfluorammoniums auf nassem Wege gibt Fr. Stolba[1]) folgende Anleitung[2]). — Will man dieses Präparat aus Kieselflusssäure unter Zusatz von Aetzammoniak oder kohlensaurem Ammoniak darstellen, so empfiehlt sich hierzu folgende Methode. Man theilt die zu verarbeitende Kieselflusssäure in zwei Theile zu $^1/_3$ und $^2/_3$ ein. Das eine Drittel versetzt man unter fleissigem Rühren so lange mit Aetzammoniak oder kohlensaurem

1) F. Stolba, K. böhm. Gesellschaft der Wissenschaften 1876 Octbr.; Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVII Nr. 12 p. 558; Chemic. News 1877 XXXVI Nr. 926 p. 90; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 418.

2) Vergl. Jahresbericht 1875 p. 467.

Ammoniak in kleinen Antheilen, bis die Flüssigkeit eben alkalisch reagirt. Alsdann giesst man die zwei Drittel der Kieselflusssäure zu und verdampft, am besten in Platin, auf einen kleinen Rest, der aber alles gebildete Kieselfluorammonium in Lösung enthalten soll. Man filtrirt die heisse Flüssigkeit von der darin suspendirten Kieselsäure ab, stösst diese am Filter aus und verdampft die Filtrate bis zur Bildung eines Salzhäutchens, worauf man erkalten lässt. Bezüglich der Filtration muss bemerkt werden, dass dieselbe, obzwar sie die Kieselsäure betrifft, in diesem Falle keine Schwierigkeiten bietet. Man trennt die angeschossenen schönen Krystalle von der Mutterlauge, verdampft diese wiederum etc., wobei man noch einige Krystallanschüsse von abnehmender Reinheit erhält. Man reinigt die Krystalle zweckmässig durch wiederholte Krystallisation. Lässt man eine Auflösung dieses Salzes in grösseren Quantitäten freiwillig verdunsten, so erhält man Oktaëder und Oktaëderzwillinge dieses Salzes, welche eine Kantenlänge bis 1 Centim. erlangen können. Der Verf. fand die Dichte des reinen krystallisirten Kieselfluorammoniums an fein zerriebenen Krystallen zu 1,9469 (14° C.), jene des sublimirten fein zerriebenen Salzes zu 1,9966 ($17^1/_2$° C.). Die bei $17^1/_2$° C. gesättigte wässerige Lösung ergab bei einer Dichte von 1,0961 einen Gehalt von 15,67 Theilen Salz, woraus folgt, dass sich 1 Theil desselben in 5,38 Theilen Wassers von 17,5° C. löst. Weingeist löst desto weniger, je mehr Alkohol er enthält, z. B. solcher von 31 Gewichtsprocent löst 1 Theil Salz auf $47^1/_2$ Theile Weingeist auf.

Stolba stellt ferner die Kieselfluorverbindungen des Magnesiums und des Zinkes dar. Das Kieselfluormagnesium erhält man am einfachsten durch Behandlung von gebrannter oder kohlensaurer Magnesia mit Kieselflusssäure, welche Materialien im Zustande möglichster Reinheit genommen werden sollen. Es ist nothwendig mehr Kieselflusssäure anzuwenden, als die Rechnung verlangt, etwa 6—10 Proc. derselben, und verfährt man am besten in dieser Art. Die Magnesia oder kohlensaure Magnesia wird mit Wasser zu einem zarten Brei zerrieben, und in kleinen Antheilen in die Kieselflusssäure eingetragen, die sich in einer vermittelst Wasserbades erwärmten Platinschale befindet. Man rührt fleissig um, damit der Brei mit möglichst viel Kieselflusssäure in Berührung komme und rasch gelöst werde, und dampft schliesslich im Wasserbade ein, bis die Masse die Consistenz eines dicken Breies angenommen hat. Zur Trockne einzudampfen ist zweckwidrig, da das gebildete Kieselfluormagnesium schon bei 100° C. neben Wasser auch Fluorkiesel verliert, und demnach zersetzt wird. Man versetzt den Rückstand so lange mit Wasser in kleinen Antheilen, als sich noch etwas lösen will, und filtrirt von dem Ungelösten ab. Diese Filtration macht keine Schwierigkeit. Das Filtrat lasse man am besten in Platin freiwillig verdunsten, wobei man einen schönen Krystallenschuss erhält. Trennt man diese Krystalle von der Mutterlauge, löst in Wasser auf und lässt man das Filtrat wiederum verdunsten, so erhält man ein noch reineres Produkt. Eine andere Methode der Darstellung ist nach dem

Verf. folgende. Man versetzt eine concentrirte Auflösung von essigsaurem Magnesium mit concentrirter Kieselflusssäure und soviel hochgrädigem Weingeist, dass ein neuer Zusatz keine Fällung mehr bewirkt, und bringt sogleich auf ein Filter von feiner extrahirter Leinwand oder Baumwollstoff. Man saugt unter Anwendung von Luftdruck möglichst rasch ab, süsst den Niederschlag mit Weingeist aus, löst hierauf in der genügenden Menge Wasser auf, und füllt nach dem Filtriren dieser Lösung nochmals mit Spiritus, wobei wie oben erwähnt verfahren wird. Lässt man das in dieser Art enthaltene Präparat trocknen, so erhält man ein aus feinen Nädelchen bestehendes reines Produkt. Bei dieser Darstellungsweise muss man nach der ersten Fällung mit Weingeist deswegen sogleich filtriren, weil sich bei längerem Stehen Kieselerde ausscheidet, welche das Filter verstopfen würde.

Das bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirte Kieselfluormagnesium bildet durchsichtige farblose schöne Krystalle, welche dem rhomboëdrischen Krystallsysteme angehören, und desto grösser sind, je langsamer die Lösung verdunstete. Sie verwittern an trockener Luft langsam, rascher über Schwefelsäure, wobei sie milchweiss werden, aber ihre Form beibehalten. Die Dichte derselben in Pulverform wurde mittelst der gesättigten wässerigen Auflösung ermittelt und in zwei Versuchen zu 1,785 — 1,792 ($17^1/_2{}^0$ C.) bestimmt. Bei gewöhnlicher Temperatur löst sich 1 Theil Salz in 1,534 Theilen Wasser auf, und besitzt die gesättigte Lösung eine Dichte von 1,2351 ($17^1/_2{}^0$ C.). Wird diese Auflösung erwärmt, so trübt sie sich, indem sie durch eine stattfindende Zersetzung und Ausscheidung opalartig erscheint. Beim Abkühlen und längerem Stehen verschwindet der Absatz nach und nach, so dass die Flüssigkeit nunmehr nur schwach getrübt ist. Hat man jedoch vorher etwas Kieselflusssäure zugefügt, so tritt das Opalisiren nicht ein, und kann, wo es statt gefunden hat, durch Zusatz der Kieselflusssäure beseitigt werden. Eine in der Wärme unter Zusatz von Kieselflusssäure bereitete Auflösung scheidet in der Kälte Krystalle ab, ebenso wie eine bei gewöhnlicher Temperatur bereitete gesättigte Auflösung in der Frostkälte, woraus hervorgeht, dass die Löslichkeit des Salzes mit der Temperatur zunimmt. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $MgFl_2, SiFl_4 + 6^1/_2 H_2O$.

Das Kieselfluorzink erhält man durch Einwirkung von Kieselflusssäure auf Zink, welches derselben eine grosse Oberfläche bietet z. B. in Form von Blechabschnitzeln oder Pulver. Es empfiehlt sich die Kieselflusssäure auf das Zink in der Wärme einwirken zu lassen, damit während der Auflösung gleichzeitig eine Concentration stattfindet und ferner weil bei einem Arsengehalte das entweichende Wasserstoffgas Arsenwasserstoff enthalten könnte, zur Auflösung einen passenden Ort zu wählen. Man dampft über dem überschüssigen Zinke allmälig bis zum Eintreten eines Salzhäutchens ein, und filtrirt die heisse Flüssigkeit ab, wobei selbe beim Erkalten reichlich Krystalle absetzt. Man trennt diese von der Mutterlauge möglichst vollständig, löst in der gerade noth-

wendigen Menge heissen Wassers auf, und erhält schon in diesem zweiten Anschusse ein Salz von grosser Reinheit, welches durch eine dritte Krystallisation in der Regel chemisch rein erhalten werden kann. Die Mutterlaugen werden durch Eindampfen und Krystallisation, welche Operationen wiederholt werden müssen, weiter verarbeitet. Hat man in ähnlicher Art eine reine Lösung dieser Verbindung erzielt, so kann man dieselbe kalt oder warm gesättigt durch hochgrädigen Weingeist fällen, den man so lange zusetzt, als sich noch etwas ausscheidet. Das Kieselfluorzink bildet wie bereits Marignac nachgewiesen hat, schöne Krystalle des hexagonalen Krystallsystems. Sie sind vollkommen durchsichtig und verwittern an trockener Luft sehr langsam, wie auch solche über concentrirter Schwefelsäure wochenlang aufbewahrte Krystalle nur an einzelnen Stellen verwittert waren. Die Dichte ergab sich in 2 Versuchen zu 2,121—2,1448 ($17^1/_2{}^0$ C.), während Topsoe solche zu 2,104 gefunden hat. Versuche ergaben, dass die siedende Auflösung in 100 Theilen 64,99 Theile krystallisirtes Kieselfluorzink enthält, und dass sich demnach bei dem Siedepunkte der heiss gesättigten Kieselfluorzinklösung 1 Theil des Salzes in 0,538 Theilen Wassers auflöst. Die Zusammensetzung des Salzes wird ausgedrückt durch die Formel $ZnFl_2$, $SiFl_4 + 6^1/_2 H_2O$.

Berichtigung.

Gelegentlich der Besprechung der Winkler'schen Methode der Schwefelsäurefabrikation wurde im Jahresbericht (p. 238) gesagt, dass die auf den k. Muldner Hütten bei Freiberg angestellten Versuche zur Herstellung der Nordhäuser Schwefelsäure nach dem genannten Verfahren bisher keine befriedigenden Resultate ergeben haben. Das k. Oberhüttenamt zu Freiberg einerseits und Herr Bergrath Winkler anderseits theilen nun der Deutschen Industriezeitung [1]) mit, *dass diese Angabe durchaus unbegründet sei*, ebenso wie die als Ursache des Misslingens angegebenen Verhältnisse. Indem die Redaktion der erwähnten Zeitschrift dies berichtigt, bemerkt sie ausdrücklich, dass die fragliche Notiz ihr zwar von einer als durchaus competent zu erachtenden Persönlichkeit, nicht aber von einem Beamten der Freiberger Hütten zugegangen ist, und dass es sich hier nur um ein Missverständniss handeln kann, welches sie aufrichtig bedauert. —

1) Deutsche Industriezeit. 1877 p. 437.

III. Gruppe.

Chemische Präparate.

α) *Anorganische Präparate.*

Ammoniak und Ammoniaksalze.

Das von G. Th. Gerlach[1]) herrührende Verfahren der Verarbeitung des Gaswassers auf Ammoniaksalze und Soda ist nun[2]) ausführlich beschrieben worden (vergl. Seite 284)[3]). In gleicher Weise wie G. Th. Gerlach[4]) wollen auch Lesage und Comp.[5]) Ammonnitrat (neben Soda) durch Einleiten von Kohlensäuregas in eine mit kohlensaurem Ammoniak versetzte Lösung von salpetersaurem Natron (vergl. Seite 286) darstellen.

Julien[6]) will nach einem (in Frankreich patentirten) Verfahren Ammoniak gewinnen durch die Einwirkung des elektrischen Funken auf ein Gemisch von Stickstoff- und Wasserstoffgas. (Vergl. Seite 320.)

E. Solvay's Destillirapparat zur Concentration von Gaswasser[7]), der sich immer mehr und mehr in der Praxis einbürgert, ist eingehend von G. Th. Gerlach[8]), der selbst zwei solcher Apparate in Gebrauch hat, ferner zwei davon in Rom und einen in Utrecht eingerichtet hat, beschrieben worden. Als man bei Destillationsapparaten eine systematische Einrichtung und einen continuirlichen Betrieb im Auge hatte, kam man auf die Combination mehrerer etagenförmig oder vertical direkt über einander liegender Kessel, weil hierbei

---

1) Jahresbericht 1876 p. 337 und 445.
2) Dingl. Journ. CCXXIII p. 82.
3) Obiges Verfahren ist in England auf den Namen Wirth patentirt.
4) Jahresbericht 1876 p. 446; 1877 p. 284.
5) Lesage u. Comp., Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVII Nr. 11 p. 526.
6) Julien, Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVII Nr. 11 p. 527.
7) Vergl. Revue universelle 1875 p. 173.
8) G. Th. Gerlach, Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure XXI p. 15.

die herabfliessende Flüssigkeit und die aufsteigenden Dämpfe eine entgegengesetzte Bewegung haben, was ja eine Hauptbedingung für derartige Apparate ist. Die Folgen einer solchen verticalen Aufstellung der Kessel sind: 1) Man kann keine direkte Feuerung anwenden. Man ist genöthigt, gespannte Dämpfe in die Flüssigkeit einzuleiten, wodurch eine Vermengung dieser Dämpfe mit den Dämpfen des Destillationsproduktes stattfindet. 2) Man muss die zu destillirende Flüssigkeit bis zu einer gewissen Höhe pumpen, um sie in den Destillationsapparat einlaufen zu lassen. 3) Die Apparate sind schwerer zugänglich bei der Prüfung auf ihren inneren Zustand. Der Ausschluss einer direkten Feuerung ist oftmals besonders unangenehm; abgesehen davon, dass ein Dampfkessel erforderlich wird in einer Fabrikanlage, wo er ausserdem vielleicht keine weitere Verwendung findet, ist die Einführung von Dampf im vorliegenden Falle weniger ökonomisch.

Der Apparat Solvay's bietet ganz besondere Vortheile für die Destillation von ammoniakalischem Gaswasser. Er ist horizontal construirt, und wird mit direktem Feuer geheizt. Er hat ferner den Vorzug, dass eine fortwährende Bewegung der ganzen Flüssigkeitsmasse veranlasst wird, indem die eigenen Dämpfe der Destillation durch die Flüssigkeit selbst hindurchgedrängt werden. Der Apparat ist ausserdem bequem und wenig kostspielig in seiner Aufstellung; seine Bedienung ist ökonomisch und seine Wirksamkeit vollkommen regelmässig und unabhängig von einer besonderen Geschicklichkeit des bedienenden Arbeiters. Besonders merkwürdig ist der Apparat durch das Princip, welches seiner Construktion zu Grunde liegt und welches ermöglicht, dass die Dämpfe der Destillation selbst die zu destillirende Flüssigkeit vorandrängen und weiter bewegen und zwar in horizontaler Richtung und entgegengesetzt von der Richtung des Dampfstroms. Wenn nämlich ein Gas oder Dampf in einer engen verticalen Röhre aufsteigt, so kann er eine gewisse Menge der darin enthaltenen Flüssigkeit mit sich in die Höhe reissen; und wenn die Menge des Gases hinreichend gross ist im Verhältniss zur Menge der Flüssigkeit, und wenn die Eintrittsgeschwindigkeit eine hinreichende ist, so kann die Flüssigkeit zu einer beträchtlichen Höhe gehoben werden, welche grösser ist, als sie durch den Druck des Gases oder Dampfes allein veranlasst wird, selbst dann noch, wenn dieser Gasdruck sich nicht merklich vermindert hat. Diese letztere Beobachtung ist von besonderer Wichtigkeit bei dem Apparat, wenn er zum Waschen oder Absorbiren von Gas verwendet wird, wo man Druckverluste vermeiden muss.

Der Apparat ist durch Fig. 5 bis 8 abgebildet. Er besteht aus einem Kessel *A*, welcher durch die Scheidewände *C* in eine gewisse Anzahl von Abtheilungen *B*, *B* getheilt ist. Jede Abtheilung enthält ein becherförmiges gusseisernes Gefäss *E*, welches mit der darauf folgenden Abtheilung in Verbindung steht, so dass die Flüssigkeit dieser benachbarten Abtheilung durch die seitliche Oeffnung des Gefässes eintreten kann; anderentheils treten die Dämpfe aus der vor-

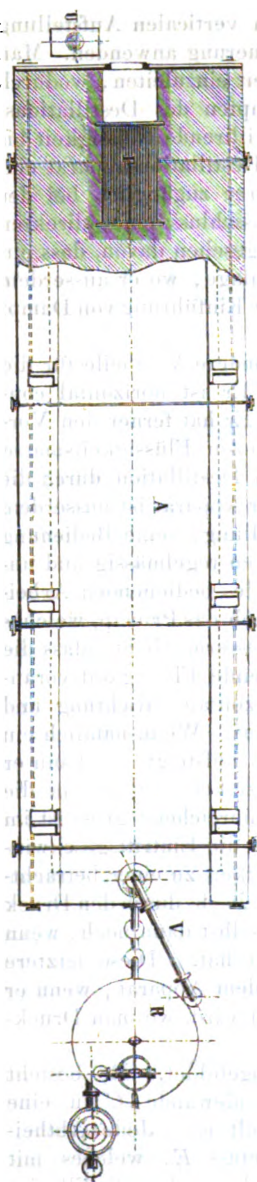


Fig. 6.

Fig. 5.

hergehenden Abtheilung durch das Tauchrohr *T* in dasselbe becherförmige gusseiserne Gefäss *E*. Die Feuerung ist bei *F* angebracht.

Die Wirkung des Apparates ist also folgende: Wenn der Flüssigkeitsstand im ganzen Apparate ein gleichmässiger ist und bis *O* reicht, so wird die zu destillirende Flüssigkeit im Apparat *R* (welcher sogleich erklärt werden soll) vorgewärmt. Die vorgewärmte Flüssigkeit tritt aus *R* durch das Rohr *M* in den Apparat *A* ein und zwar in die Abtheilung *B* und von hier in das Gefäss E^1; die Dämpfe, welche sich in der Abtheilung B^2 entwickelt haben, treten durch das Tauchrohr *T* ebenfalls in das Gefäss E^1. Diese einströmenden Dämpfe werfen aber einen Theil der Flüssigkeit über den Rand des Gefässes heraus, und so gelangt die Flüssigkeit nach der Abtheilung B^1. Auf dieselbe Weise gelangt die Flüssigkeit weiter nach der Abtheilung B^2 durch das Einströmen

Fig. 7.

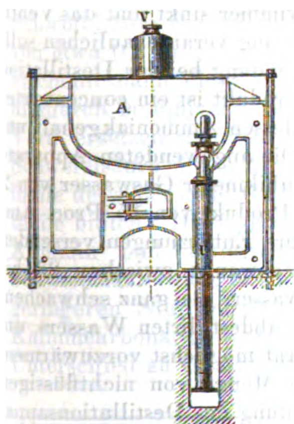
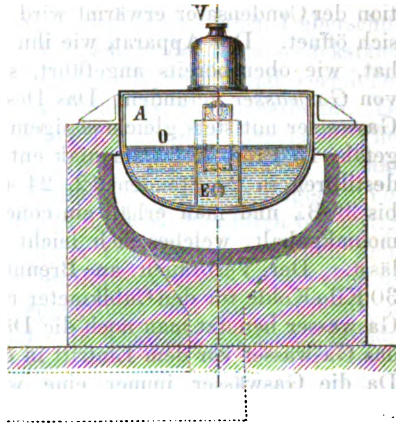


Fig. 8.



der Dämpfe aus B^3, bis endlich die abdestillirte Flüssigkeit aus der Abtheilung B^{13} durch das Rohr *U* abläuft, während die Destillationsprodukte durch das Rohr *V* entweichen. Wenn es sich darum handelt, Gas zu waschen oder zu absorbiren, so muss das Gas in die Abtheilung B^{13} eintreten, während die Waschflüssigkeit oder die Flüssigkeit, welche das Gas aufnehmen soll, durch die Abtheilung *B* einfliesst. Von dem Durchmesser der Tauchröhren *T* und der Gefässe *E* hängt das Vorschreiten der Flüssigkeit im Apparate ab. Der ringförmige Zwischenraum, zwischen dem Tauchrohr und dem genannten Gefäss muss in richtigem Verhältniss zu der Menge der Flüssigkeit und des Gases stehen, welche den Kessel passiren soll. *R* ist ein Condensationsapparat für die Dämpfe der Destillation. Indem die Dämpfe die Kühlschlange *J* passiren, werden sie durch die Flüssigkeit selbst, welche destillirt werden soll, abgekühlt und condensirt, da diese Flüssigkeit kalt einläuft. Diese Flüssigkeit gelangt aus dem Reservoir *K* in einen kleinen Apparat *G*, und ist

der Eintritt in den Condensationsapparat *R* geregelt durch das Ventil *s*, welches durch den Schwimmer *x* geschlossen und geöffnet wird. Je nachdem die Flüssigkeit mehr oder weniger sich erwärmt, fällt oder steigt der Schwimmer und lässt mehr oder weniger von der zu destillirenden Flüssigkeit eintreten, so zwar, dass je mehr man heizt und je mehr Destillationsprodukt man erzeugt, desto mehr Flüssigkeit auch durch das Ventil *s* eintritt. Dieser Schwimmer ist selbst dann wirksam, wenn der Gehalt der zu destillirenden Flüssigkeit ein wechselnder ist. *Q* ist ein kleiner Waschapparat, der dazu dient, die nicht condensirbaren Gase vor ihrem Austritt zu waschen.

Es ist nicht zu übersehen, dass derselbe Schwimmer den Eintritt der Flüssigkeit verhindert, sobald die Feuerung nachlässt, denn dann kommen keine Destillationsprodukte mehr, die Flüssigkeit bleibt folglich kalt im Condensator, der Schwimmer wird steigen und das Ventil wird sich schliessen; ebenso wie in dem Maasse, als durch die Destillation der Condensator erwärmt wird, der Schwimmer sinkt und das Ventil sich öffnet. Der Apparat, wie ihn die Zeichnung veranschaulichen soll, hat, wie oben bereits angeführt, seine Anwendung bei der Destillation von *Gaswasser* gefunden. Das Destillationsprodukt ist ein concentrirtes Gaswasser mit stets gleichmässigem Gehalt, dessen Ammoniakgehalt ungefähr 15 Proc. Aetzammoniak entspricht. Die angewendeten Apparate destilliren in 24 Stunden 12, 24 und 48 Cubikmeter Gaswasser von 2 bis 3° B., und man erhält ein concentrirtes Produkt von 15 Proc. Ammoniakgehalt, welches sich leicht auf grössere Entfernungen versenden lässt. Der Verbrauch an Brennmaterial schwankt zwischen 25 bis 30 Kilo Kohle für den Cubikmeter rohes Gaswasser. Bei ganz schwachem Gaswasser benutzt man noch die Dämpfe des abdestillirten Wassers, um das Gaswasser vor dem Eintritt in den Apparat möglichst vorzuwärmen. Da die Gaswässer immer eine wechselnde Menge von nichtflüssigen Ammoniaksalzen enthalten, so ist die Verbindung des Destillationsapparates mit einem besonders angebrachten Kalkapparate nöthig, wenn man das Ammoniak dieser nichtflüssigen Ammoniaksalze gewinnen will. Zuerst entweicht bei der Destillation aus dem Gaswasser mit dem Ammoniak sämmtliche Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, das Wasser im Destillationskessel enthält dann nur noch geringe Mengen Aetzammoniak; sind auch diese abdestillirt, so wird das Wasser in jenem Kalkapparate mit der hinreichenden Menge Kalk zersetzt, um sofort in dem Destillationskessel vollends abdestillirt zu werden, ohne dass der continuirliche Betrieb auch nur im Entferntesten hierdurch gestört wird.

Um den Destillationsapparat zur *Fabrikation von schwefelsaurem Ammoniak* oder *Salmiak* zu benutzen, hat man nur nöthig, die Dämpfe oder das concentrirte Gaswasser in Schwefelsäure oder Salzsäure zu leiten. Der Apparat *R* dient dann zum Vorwärmen des zu destillirenden Gaswassers, indem man das heisse Ablaufwasser aus der Abtheilung *B*[18] durch die Schlange führt. Wenn der Apparat zur Absorption von Gasen

oder Dämpfen angewendet wird, so muss man den Schwimmer im entgegengesetzten Sinne in dem Apparat *R* wirken lassen, weil um so mehr Flüssigkeit erforderlich ist, je besser das Gas absorbirt wurde; nur muss man die nöthigen Maassregeln ergreifen, dass die Flüssigkeit niemals ein zu hohes Niveau erreicht. Es ist nicht zu zweifeln, dass der Apparat von Solvay bei seiner ingenieusen Einrichtung vielfacher Anwendung fähig ist, und dass in Wirklichkeit ein Fortschritt durch denselben erzielt ist.

Kalisalze (mit Ausschluss von Salpeter).

Camichel und Henriot[1]) beschäftigten sich mit der Vermehrung der Ausbeute von Kaliumcarbonat aus Melasse. Die Melassen, welche man vergähren will, werden zuvor nicht nur mit Schwefelsäure neutralisirt, sondern auch noch durch einen Ueberschuss von etwa 0,3 Proc. angesäuert. Beim Einäschern der Melasserückstände erscheint dann diese Schwefelsäure wieder als Sulfat und vermindert hierdurch in äquivalenter Menge die Ausbeute an Kaliumcarbonat. Die Verff. ersetzen nun den zweiten, nur zur Ansäuerung dienenden Theil Schwefelsäure durch Kastanienextrakt; die wirksamen Bestandtheile desselben sind Gerbsäure und Gallussäure, welche folgende Vortheile bieten: Die Gährung und Hefebildung wird hierdurch begünstigt, Albumin- und Pectinstoffe gefällt; bei der Destillation entstehen keine Schwefelsäurereste; das Material der Destillationsgefässe wird wegen des geringeren Säuregehaltes weniger angegriffen und die Ausbeute an Kaliumcarbonat gesteigert. Vergleichende Analysen ergeben folgenden Unterschied zu Gunsten dieser Methode:

Bestandtheile	Salze von Melassen aus Südfrankreich		Salze von Melassen, Norddepartement	
	Schwefelsäure (1873)	Kast.-Extrakt (1874)	Schwefelsäure	Kast.-Extrakt
Kaliumcarbonat	19,55	33,30	36,93	47,03
Kaliumsulfat	19,95	15,30	16,02	6,37
Natriumcarbonat	12,43	12,30	11,68	12,07
Chlorkalium	16,70	17,70	13,64	16,29
Rückstand	23,62	18,90	16,93	14,63
Wasser und Verlust	7,75	2,60	4,86	3,61
	100,00	100,00	100,00	100,00

1) Camichel u. Henriot, nach Savalle, Appareils et procédés etc. Paris 1876 p. 21; Dingl. Journ. CCXXIV p. 438.

Ed. Bohlig[1]) liess sich eine Methode der Fabrikation von Potasche direkt aus Chlorkalium (in Bayern und anderen Staaten) patentiren. Diese Methode geht parallel dem Seite 291 beschriebenen Verfahren der Sodafabrikation aus Chlornatrium.

C. Vincent[2]) schildert auf Grund seiner Untersuchung die Produkte, welche bei der trockenen Destillation der Rübenmelassenschlempe entstehen. Behufs Fabrikation von Potasche wird die Schlämpe in Flammenöfen verkohlt und calcinirt, wobei sich reichliche Mengen brauchbarer Gase entwickeln. Der Verf. hat diese Verkohlung in Retorten vorgenommen und die entweichenden Dämpfe condensirt. Er erhielt eine bernsteingelbe Flüssigkeit, welche theerige Tröpfchen suspendirt enthielt, die sich schliesslich am Boden des Gefässes abschieden. Die klare, stark alkalische Lösung zeigte am Aräometer von B. 5^0 und enthielt ausser anderen Produkten kohlensaures Ammoniak, Schwefelammon und Cyanammon. 100 Kilogrm. Schlempe gaben ungefähr 25 Liter von diesem Rohprodukte. Durch Behandlung mit überschüssiger Schwefelsäure entwichen Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und ein Theil der Cyanwasserstoffsäure, während der andere in Lösung blieb. Durch partielle Destillation der gesättigten Lösung erhielt man ein Produkt, welches freie Cyanwasserstoffsäure, Cyanmethyl und Schwefelmethyl, verschiedene Kohlenwasserstoffe, besonders aber Methylalkohol enthielt. Dieses Gemenge wurde mit Eisenoxydhydrat und gelöschtem Kalk behandelt, um die Aether zu zersetzen und die Cyanverbindungen zu absorbiren. Darauf destillirte man es und erhielt ein von Ammoniak stark alkalisches Produkt. Dasselbe wurde mit Schwefelsäure in geringem Ueberschusse gesättigt und rectificirt und gab Methylalkohol in hinreichend reinem Zustande, um für verschiedene industrielle Zwecke Verwendung finden zu können. Durch weiter fortgesetzte Destillation des alkalischen, mit überschüssiger Schwefelsäure gesättigten Rohproduktes erhielt man ein von verschiedenen organischen Säuren schwach saures Destillat, in dem der Verf. Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure und Capronsäure nachweisen konnte. Wenn man die Concentration der durch Schwefelsäure gesättigten Flüssigkeit weit genug fortsetzte, so erhielt man beim Abkühlen eine krystallinische Masse von schwefelsaurem Ammoniak, welches nach mehrmaligem Umkrystallisiren im Zustande der Reinheit gewonnen wurde. Die Mutterlaugen hiervon konnten durch weiteres Eindampfen nicht mehr krystallisirt werden. Sie zeigten am Aräometer 36^0 B. und enthielten 8 bis 9 Proc. Stickstoff (100 Kilogrm. Melasse geben ca. 1,870 Kilogrm. solcher unkrystallisirbaren Mutter-

---

1) Ed. Bohlig, Bayer. Industrie- und Gewerbebl. 1877 Januar p. 5; Industrie-Blätter 1877 Nr. 24 p. 213; Dingl. Journ. CCXXIV p. 621; Chem. Centralbl. 1877 p. 494.

2) C. Vincent, Compt. rend. LXXXIV p. 214; Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVII Nr. 4 p. 148; Chem. Centralbl. 1877 p. 210; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 490 und 491.

lauge und 2 Kilogrm. krystallisirtes schwefelsaures Ammoniak). Mit Kali, Natron, Kalk entwickelten die Mutterlaugen reichliche Mengen eines alkalischen gasförmigen Produktes, welches mit blassgelber Flamme brannte und als ein Gemenge von Trimethylamin und etwas Ammoniak erkannt wurde. Dieses Gasgemenge wurde in Chlorwasserstoffsäure bis zur vollständigen Neutralisation derselben geleitet und die gesättigte Lösung so weit abgedampft, dass der Siedepunkt 145° betrug, worauf man beim Abkühlen eine Krystallisation von salzsaurem Trimethylamin erhielt, gemischt mit etwas Chlorammonium. Die Mutterlauge von dieser Krystallisation, auf's Neue concentrirt, gab neue Mengen von salzsaurem Trimethylamin, welches frei von Chlorammonium und zur Darstellung von reinem Trimethylamin[1]) geeignet war. Von letzterem hat der Verf. das Chlorhydrat, das Chloroplatinat, das Quecksilberdoppelchlorid und das Nitrat und das Sulfat dargestellt. Das rohe flüssige Produkt, welches bei der Calcination der Schlempe erhalten worden war, setzte, wie erwähnt, nach längerer Ruhe eine theerartige Flüssigkeit ab. Diese gab bei der Destillation zuerst eine wässerige Flüssigkeit, welche reich an schwefelsaurem Ammoniak und Schwefelammonium war, und dann ölige Produkte, leichter als Wasser. Zuletzt bleiben etwa 40 Proc. einer trockenen, nach dem Erkalten brüchigen Masse zurück. Das von dem ammoniakalischen Wasser getrennte Oel wurde mit verdünnter Schwefelsäure gesättigt, worin sich ein beträchtlicher Theil löste; die saure Flüssigkeit wurde mit kaustischem Kali behandelt und gab ein saures Oel, welches aus flüchtigen Alkaloiden bestand. Als man dasselbe über kaustischem Kali destillirte, begann es bei etwa 110° zu sieden und zuletzt stieg der Siedepunkt bis auf 260°. Der in Schwefelsäure unlösliche Theil des Oeles wurde mit kaustischem Natron behandelt und die erhaltene Lösung mit Schwefelsäure neutralisirt, wodurch man eine geringe Menge Phenol erhielt. In dem Theile des genannten Oeles endlich, welcher sowohl in Säuren als auch in Alkalien unlöslich war, konnte man weder Benzol noch Toluol nachweisen. Die während der Calcination der Schlempe sich entwickelnden nicht condensirbaren Gase wurden ebenfalls untersucht und bestanden in 100 Thln. aus 46,18 Grm. Kohlensäure, 11,77 Kohlenoxyd, 33,92 Wasserstoff und 8,17 Grm. Sumpfgas.

C. Vincent[2]) empfiehlt eine („neue“) Methode der Darstellung von Schwefelkalium und Kaliumcarbonat. Von der Ansicht ausgehend, dass die Reduktion des Bariumsulfates auf der Sohle eines Flammenofens mittelst wesentlich aus Kohlenoxyd bestehenden Generatorgasen eine einfache und leicht auszuführende Arbeit sei, will Verf. das Schwefelbarium anwenden, um durch Umsetzung des Kaliumsulfates

1) Nach A. Henninger (Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 490) ist das Trimethylamin wahrscheinlich ein Zersetzungsprodukt des Betaïns.

2) C. Vincent, Compt. rend. LXXXIV p. 701; Monit. scientif. 1877 Nr. 425 p. 551; Kohlrausch's Organ für Zuckerfabrikation 1877 Nr. 9 p. 614.

(aus der Schlempekohle von der Verarbeitung der Rübenmelasse) Schwefelkalium darzustellen, welches man nach der Meinung des Verf.'s durch eingeleitetes Kohlensäuregas (von der Gährung der Melasse herrührend) in Kaliumcarbonat und Schwefelwasserstoffgas verwandeln könne. Dieses Verfahren sei vortheilhafter als die Fabrikation der Potasche nach dem Leblancprocess. Das Schwefelkalium dient auch zur Fabrikation der Sulfocarbonate. (Es sei uns erlassen, nochmals alle die Uebelstände aufzuführen, welche die Fabrikation von Potasche aus Schwefelkalium und Kohlensäure im Grossen unmöglich machen! d. Red.)

Nach einem französ. Brevet will Martin[1]) kalihaltige Gesteine, um daraus Kalisalze darzustellen, mit Flusssäure oder mit Fluormetallen aufschliessen[2]).

Lithiumpräparate.

H. Peterson[3]) beschreibt die fabrikmässige Gewinnung von Lithion (und seiner Begleiter Rubidion und Cäsion) und empfiehlt hierzu den Lepidolith[4]), welcher ca. 28 Proc. Tnonerde, 50 Proc. Kieselerde und 16 Proc. Alkalien enthält, auf Kalialaun zu verarbeiten und dabei die genannten Alkalien zu gewinnen. Er wendet das Verfahren an, welches in der Fabrik von Fikentscher in Zwickau zur Verarbeitung des Haardter Tones in Anwendung ist. Der Lepidolith wird in einem gewöhnlichen Flammofen zu Glas geschmolzen, die Schmelze mit Wasser erschreckt, damit sie spröde wird, nach dem Erkalten zerstampft, geschlämmt und dadurch in feinstes Pulver verwandelt. 100 Thle. desselben werden mit dem gleichen Gewichte Schwefelsäure von 66° B. unter Anwenduug von Dampfwärme in einer mit Blei ausgekleideten Wanne mehrere Stunden lang behandelt, der Brei dann in besondere Tröge gebracht und nach 24 Stunden mit viel Wasser längere Zeit unter Umrühren gekocht. Die noch heisse Flüssigkeit wird von dem nach $1^1/_2$tägigen Stehen verdichteten Sedimente abgezogen oder besser sofort durch bleierne Filterpressen filtrirt, wieder ausgekocht und abermals filtrirt. Die vereinigten Flüssigkeiten werden nun in mit Dampf geheizten Bleipfannen rasch auf 40° B. eingedampft und zur Krystallisation in flache Bleibottiche gebracht, worin sich nach vollständigem Erkalten alles Rubidium und Cäsium, mit nur wenig Kalium verunreinigt, als Alaun abscheidet. Die von den auskrystallisirten Alaunen getrennte Mutterlauge wird mit der nöthigen Menge einer abgekühlten

1) Martin, Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVII Nr. 9 p. 432.
2) Bekanntlich im Princip Ward's Verfahren. Vergl. Jahresbericht 1858 p. 150; 1863 p. 280; 1864 p. 198.
3) H. Peterson, Dingl. Journ. CCXXIV p. 176; Chem. Centralbl. 1877 p. 336.
4) Vergl. Jahresbericht 1864 p. 217; 1865 p. 301, 305; 1876 p. 453.

concentrirten Potaschelösung unter Umrühren versetzt. Der hierbei entstehende, nur mit Spuren von Eisen verunreinigte Kalialaun scheidet sich während des Erkaltens nahezu vollständig in Mehlform aus. Die von diesem abgezogene noch saure Mutterlauge wird nun stark verdünnt und behufs Abscheidung des letzten Antheiles an Thonerde mit der nöthigen Menge Potasche so lange digerirt, als eine abfiltrirte Probe mit Ammon noch Reaktion zeigt. Die von der Thonerde völlig befreite Flüssigkeit wird filtrirt, auf 35° B. eingedampft, wobei sich alles noch vorhandene schwefelsaure Kali und ein grosser Theil des schwefelsauren Natrons (als wasserfreies Salz) ausscheidet. Die von diesen Salzen nach dem Erkalten abgegossene Mutterlauge wird wieder erwärmt und mit gepulverter thonerdefreier Soda bis zur möglichsten Ausscheidung des Lithiums versetzt. Die geringe Menge des durch Soda unausfällbaren Lithiums wird aus der mit Ammon versetzten Mutterlauge mittelst phosphorsauren Natrons gefällt, das phosphorsaure Lithium durch Glühen mit Aetzkalk in Aetzlithium verwandelt, dieses durch Kochen mit Wasser ausgelaugt und, wie angegeben, weiter behandelt. Das mittelst Soda gefällte, mit Eisen, Calcium und Magnesium im geringen Grade, mit schwefelsaurem Natrium ziemlich stark verunreinigte Lithiumcarbonat wird in der nöthigen Menge heissen Wassers gelöst und mit Kalkhydrat kausticirt. Die vom unlöslichen Calcium- und Magnesiumcarbonate, bez. vom Calciumphosphate abgezogene kaustische Lithiumlauge dampft man schliesslich auf 40° B. ein, überlässt sie dem freiwilligen Klären und fällt aus der klaren wieder erhitzten Lösung alles Lithium mit reinem verwitterten Natriumcarbonate. Der so erhaltene Niederschlag wird vorerst mit wenig Wasser, dann mit Alkohol gewaschen, gepresst und getrocknet. Die nach dem Ausfällen des Lithiums verbleibende Aetznatronlauge kann für verschiedene Zwecke verwendet werden. Das auf diese Weise gewonnene Lithiumcarbonat ist vollkommen rein, locker und blendend weiss.

Kochsalz und Stassfurter Mutterlaugensalze.

Das statistische Reichsamt[1]) veröffentlichte eine Uebersicht der im Jahre 1875 zur Denaturirung des Salzes[2]) benutzten Mittel.

Ein neues Stassfurter Salzmineral ist der Bischofit. Ochsenius, der das neue Mineral vom Bergmeister Borchardt erhielt, beschrieb dasselbe zuerst und gab ihm seinen Namen zu Ehren des Geologen Bischof in Bonn und nebenbei auch zur Erinnerung an den Bergrath Bischof. Nach Mittheilungen von E. Pfeiffer[3]) (und einer Analyse von G. König in Marburg) besteht der Bischofit aus Chlor-

1) Vierteljahrshefte zur Statistik des Deutschen Reichs für das Jahr 1876. Berlin 1876 IV p. 89.

2) Jahresbericht 1867 p. 235; 1868 p. 274; 1872 p. 419.

3) E. Pfeiffer, Archiv d. Pharm. 1877 VIII 4 p. 296.

magnesiumhydrat und ist nach der Formel $MgCl_2 + 6 H_2O$ zusammengesetzt.

Th. Pusch[1]) (Apotheker in Dessau) hatte sich gutachtlich zu äussern über die Nebenprodukte und Abfälle der Kali-Industrie in Stassfurt und Leopoldshall und deren Einfluss auf das Wasser des Flusses Bode[2]). Bereits im achten Jahrhundert wurde in der jetzigen Stassfurter Gegend die dort gewonnene Soole in sogenannten Koten zu Salz versotten. Die ersten Besitzer dieser Koten waren die Fürsten von Anhalt. Später kamen sie in den Besitz von Privaten und im Jahre 1795 in den des Königs von Preussen. Aber erst 1851 wurde unter Leitung des Berghauptmanns von Carnall ein rationeller Salzbergbau begonnen und im November 1856 in einer Tiefe von 256 Meter das erste Steinsalz gefunden. In Anhalt begann der Salzbergbau im Jahre 1857 und wurde schon in einer Tiefe von 160 Meter Steinsalz erbohrt. Beim Abteufen der Schächte fand man über dem Steinsalz buntgefärbte Salze, die anfangs für werthlos gehaltenen Abraumsalze, von denen im Jahre 1876 in Stassfurt und Leopoldshall 545,396 Tonnen und seit 1860 über 4 Millionen Tonnen gefördert wurden. Diese Salze werden augenblicklich in 30 Fabriken verarbeitet, von den 20 in Leopoldshall, 2 in den anhaltischen Dörfern Hecklingen und Gänsefurt, 7 in Stassfurt und eine in dem preussischen Dorfe Börnicke liegen. An Abfällen liefern diese Fabriken die Mutterlaugen und Löserückstände der Chlorkaliumfabrikation (namentlich Chlormagnesium, Kieserit, weniger Chlornatrium, schwefelsaures Calcium u. dgl.), sowie die Abfälle der Glaubersalzfabrikation, ebenfalls vorwiegend Chlormagnesium. Nach dem Verf. enthalten die von den genannten Fabriken der Bode zugeführten Abwässer dem entsprechend vorwiegend Chlormagnesium, ferner Chlornatrium, Chlorkalium, schwefelsaures Magnesium und schwefelsaures Calcium gelöst, und als Schlamm Kieserit, Anhydrit und Mergel. Dazu kommen noch die Abflüsse der Salzschichte, so dass der Bode jährlich etwa 180,000 Tonnen dieser Abfälle zugeführt werden. In Folge vielfacher Beschwerden wurde eine Commission zur Untersuchung dieser Verunreinigung der Bode niedergesetzt. Dieselbe fand bei der am 27. September 1875 erfolgten Entnahme der Wasserproben besonders in der Nähe der Stassfurter Fabrik I und unterhalb der Fabrik von Townsend bedeutende Ablagerungen von Kieserit und Anhydrit, welche sich dicht unterhalb der Abflussgräben dieser Fabriken in Bänken bis mitten in das Bodebett hineinschoben. Eine der Abhandlung beigegebene Tabelle enthält den Gehalt des Bode-

1) Th. Pusch, Archiv der Pharm. 1877 VIII 4. Heft p. 302—320 (im Auszuge Dingl. Journ. CCXXV p. 365).

2) In der vorliegenden Frage haben sich ferner geäussert:

a) Wackenroder, Die Effluvien der chem. Fabriken zu Stassfurt-Leopoldshall; ein Wort geredet im Sinne der Anwohner des Bodeflusses, Bernburg 1876;

b) die Entgegnung hierauf von A. Langbein, Direktor der Concordia; Stassfurt 1876.

wassers oberhalb Stassfurt bei Löderburg, dann bei Stassfurt, Leopoldshall, Hohenerxleben, Neugattersleben, sowie des Wassers aus dem Stassfurter Mühlgraben und dem Leopoldshaller Grenzgraben. Diese Analysen ergeben, dass das Bodewasser schon oberhalb Stassfurt stark verunreinigt ist durch gewerbliche Anlagen, so dass es als Genusswasser nicht mehr verwendet werden kann. Durch die Abwässer von Stassfurt und Leopoldshall erreichen diese Verunreinigungen aber einen solchen Grad, dass das Wasser auch für technische Zwecke nicht mehr brauchbar ist. Ueber die Mittel diese Uebelstände zu beseitigen, ohne der Lebensfähigkeit der wichtigen Kali-Industrie Eintrag zu thun, spricht sich Pusch dahin aus, dass, da ein Verdampfen und Aufspeichern (vielleicht in einem Salzsee) dieser werthlosen Salzlaugen nicht ausführbar und die direkte Ableitung derselben zur Elbe zu theuer sein würde, nichts anderes übrig bleibe, als die Abwässer auch ferner in die Bode abzulassen, dass die Anwohner aber regierungsseitig möglichst in der Zuleitung von reinem Wasser zu unterstützen seien.

Ueber die Verwendung des Salzes zu agricolen und gewerblichen Zwecken im Jahre 1875 veröffentlichte das statistische Reichsamt[1]) folgende Angaben:

Es wurde an Salz abgegeben

an Viehsalz	1,895,704	Ctr.	
„ Düngesalz	78,134	„	
„ Salzhändler (auf Vorrath) . .	10,075	„	
„ Salinen (zur Auflösung) . . .	13,490	„	
„ Soda- und Glaubersalzfabriken .	1,535,190	„	[2])
„ Färbereien und Farbenfabriken	31,081	„	
„ Düngerfabriken	100	„	
„ andere chemische Fabriken . .	290,950	„	
„ Glashütten	49,870	„	
„ Wasserglasfabriken	410	„	
„ Oelfabriken	69	„	
„ Seifen- und Kerzenfabriken . .	92,068	„	
„ Gerbereien	23,627	„	
„ Häutehändler	37,750	„	
„ Pelzwerkfabriken	1210	„	
„ Darmsaitenfabriken	60	„	
„ Schiffsbauer	267	„	
„ Stahl- und Eisenfabriken . .	10,418	„	
„ Töpfereien	12,963	„	
„ Schwerspathfabriken	189	„	
„ Papierfabriken	808	„	
„ Webereien	64	„	
„ Tuchfabriken	524	„	
zur Eisbereitung und Conservirung	2819	„	
für Aquarien	225	„	
zum Auflösen von Schnee und Eis .	731	„	
„ Imprägniren von Bauholz . .	30	„	
Summa	4,088,826	Ctr.	

1) Vierteljahrsschrift zur Statistik des deutschen Reiches für das Jahr 1876. Berlin 1876 IV p. 88.

2) D. Jahresbericht p. 313.

Nach den Veröffentlichungen des kaiserlichen statistischen Amtes in Berlin[1]) betrug der Salzverbrauch für den Kopf der Bevölkerung im Deutschen Reiche im Durchschnitte der Jahre 1873, 1874 und 1875 und zwar zu Speisezwecken:

1. Nordöstliche Ländergruppe		15,0 Pfd.
2. Nordwestliche	„	15,65 „
3. Süddeutsche	„	16,80 „

Auf den Kopf der Bevölkerung des Zollgebietes vom Jahre 1875 entfällt eine Steuerquote von 0,92 M.

Literatur.

1) C. Ochsenius, Die Bildung der Steinsalzlager und ihrer Mutterlaugensalze unter specieller Berücksichtigung der Flötze von Douglashall in der Egeln'schen Mulde. Halle 1877. Pfeffer.

In der vorliegenden Schrift bespricht der Verf. zunächst die über die Bildung grosser Salzlager aufgestellten Hypothesen und kommt dabei zu dem Resultat, dass ein Busen mit entsprechender Barre, ein trocknes und hinreichend warmes Klima und eine süsswasserarme Umgebung die Bedingungen für alle mächtigeren Salzbildungen der Erde einschliessen. Vor Allem hat die von Bischof auf Grund seiner Beobachtungen am Stassfurter Kalisalzlager über die Bildung desselben aufgestellte Theorie viel Beifall gefunden. Die von dem Verf. mit grosser Sorgfalt verfolgten neuen Aufschlüsse in der Egeln'schen Mulde, zu der das Stassfurter Salzterrain gehört, haben denselben mit zu einem Versuche veranlasst, ein detaillirtes Bild in vertikaler Richtung zu geben, welches eine annähernde Reihenfolge der verschiedenen Perioden der Salzbildung enthält. An diese geognostischen Mittheilungen schliessen sich Bemerkungen über das Vorkommen zahlreicher Mineralien in der Egeln-Stassfurter Mulde, ferner technische Notizen, sowie Winke für die rationelle Ausbeutung der Kalisalzschätze an. Die beigefügten Tafeln enthalten eine Darstellung des Salzterrains und verschiedene Durchschnitte durch die Lagerstätte. Das Werk liefert einen überaus wichtigen Beitrag zur erweiterten Kenntniss der letzteren.

2) Ch. Savoye, Sur l'extraction et l'industrie du sel dans le comté de Chester, Lille 1877. Danel.

Salpeter.

Th. Schlösing und A. Müntz[2]) suchen durch mit Pariser Spülwasser angestellte Versuche es plausibel zu machen, dass die Salpeterbildung, d. h. die Oxydation stickstoffhaltiger organischer Stoffe durch Fermente bedingt ist. Alex. Müller[3]) (in Berlin) bemerkt hierzu, dass er bei früheren Arbeiten zu der nämlichen Anschauung ge-

1) Vierteljahrshefte zur Statistik des Deutschen Reichs für das Jahr 1876. Berlin 1876 IV p. 54.

2) Th. Schlösing und A. Müntz, Compt. rend. LXXXIV p. 602; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 492.

3) Alex. Müller, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 789.

kommen sei und dieselbe auch in mehreren Veröffentlichungen ausgesprochen habe. Berthelot[1]) stellt die Bedingungen fest, unter denen sich der Ozon bei Gegenwart von Alkalien mit dem Luftstickstoff zu Nitraten und Nitriten verbindet[2]).

Frau Vermersch[3]) construirte einen (in Frankreich patentirten) Apparat zur Fabrikation des Conversionssalpeters. Der Apparat hält 10 Atmosphären aus und ist mit einem Rührapparat und Dampfrohr versehen; man bringt in den Apparat 131 Kilo Perusalpeter, 115 Kilo Chlorkalium und 1 Hektoliter Wasser, lässt Dampf mit 5—6 Atmosphären Druck einströmen, decantirt dann in einem Ständer und trennt die Salze in bekannter Weise. Auch zur Fabrikation anderer chemischer Produkte sei der Apparat anwendbar. Th. Schmidt[4]) (in Aalborg) stellte neben Ammoniaksoda, indem er deren Fabrikation mit der Verarbeitung von dänischem Varech combinirt, Conversionssalpeter als Nebenprodukt dar (vergl. Seite 291 und 352).

Zur Darstellung der salpetrigsauren Alkalien schlägt A. Etard[5]) vor, eine Mischung von gleichen Molekülen Nitrat und Sulfit in einen rothglühenden Tiegel einzuführen und aus der geschmolzenen Masse das Nitrit mit Alkohol auszuziehen.

Das Peruanische Salpetermonopol[6]). Der rohe Perusalpeter und die beiden gereinigten Sorten, grosse und kleine Krystalle, sind im Preise gestiegen, seitdem die officielle Erhöhung des Ausfuhrzolles in Peru bekannt wurde. Dieses Regierungsdekret vom 8. Juli 1875 (nach dem Handelsberichte von Gehe & Co.[7]) in Dresden) verordnet in Ausführung des Gesetzes vom nämlichen Tage das Folgende:

Art. 1. Der Zoll von 1 Sol 25 Centavos, zum Course von 40 Pence pro Sol, wie solcher durch das erwähnte Gesetz für jeden Centner Salpeter bei der Ausfuhr aus den Peruanischen Häfen festgesetzt worden ist, wird erst erhoben werden von den Verschiffungen, welche nach dem 18. dieses Monats erfolgen.

Art. 2. Die Umrechnung dieser Abgabe in die gewöhnliche Währung geschieht von heute ab und in Zukunft von jedem ersten Werktage eines jeden Monats nach dem Wechselcourse auf London, und zwar nach den Coursnoti-

1) Berthelot, Annal. de chim. et de phys. XX p. 448; Compt. rend. LXXXIV p. 61; Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVII Nr. 4 p. 160; Monit. scientif. 1877 Nr. 422 p. 185; Chemic. News 1877 XXXV Nr. 896 p. 44; Dingl. Journ. CCXXIV p. 230.

2) Bei seinen Versuchen fand Berthelot, dass Kalkwasser mit gewöhnlichem Kalk dargestellt, immer beträchtliche Mengen von Calciumnitrat enthält. Auch Kaliumcarbonat sei häufig davon nicht frei.

3) Frau Vermersch, Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVII Nr. 4 p. 191.

4) Th. Schmidt, Chemic. News 1876 XXXIV Nr. 731 p. 201; Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVII Nr. 12 p. 578.

5) A. Etard, Compt. rend. LXXXIV p. 234; Monit. scientif. 1877 Nr. 423 p. 321; Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVII Nr. 10 p. 434; Chemic. News 1877 XXXV Nr. 900 p. 86; XXXVI Nr. 925 p. 81; Dingl. Journ. CCXXV p. 218; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 491.

6) Vergl. Jahresbericht 1873 p. 329.

7) Handelsbericht von Gehe und Comp. in Dresden 1877 April p. 74.

rungen der letzten 14 Tage, durch eine Commission, bestehend aus dem Präfekten der Provinz, dem Zoll-Direktor und dem General-Agenten der Banken in Iquique.

Ein Regierungsdekret vom 13. Juli 1876 verfügt ferner Folgendes:

1) Der für das nächste Jahr bestimmte Export von Salpeter für Rechnung der Regierung ist auf 2 Millionen Centner festgesetzt worden, über deren Gewinnung noch einige Bestimmungen folgen.

2) Denjenigen Eigenthümern, welche ihre Salpeterwerke noch nicht der Regierung verkauft haben, wird eine fernere Frist zum Verkaufe, und zwar bis zum 24. dieses Monats, gewährt.

3) Diejenigen Besitzer, welche ihre Besitzungen der Regierung verkauft, aber mit derselben keinen Vertrag hinsichtlich der Fabrikation des Salpeters abgeschlossen haben, können noch 6 Monate lang produciren (laut Art. 12 des Gesetzes vom 14. December 1875); nach Ablauf dieser Zeit jedoch erhebt die Regierung eine Abgabe von 10 Centavos pro Centner des gewonnenen Salpeters als Miethe für die Benutzung der Fabrik.

4) Verpflichtet sich die Regierung, vor 9 Monaten keine anderweitigen Produktionsverträge abzuschliessen.

Hierauf sollte man nun allerdings annehmen, dass die Preise für diesen Artikel bald in weiteres Steigen kommen müssten. Allein die Erfahrung hat bewiesen, dass Perus Regierungs-Maassnahmen nicht eben streng ausgeführt werden. Immerhin ist es wahrscheinlich, dass die ausserordentlich niedrigen Preise der früheren Jahre nicht sobald wiederkehren dürften. Der Import Grossbritanniens an Perusalpeter betrug im Jahre

	1875:	1876:
	3,382,636 Cwt.	3,298,277 Cwt.
Werth:	2,029,123 Pfd. St.	1,890,827 Pfd. St.

was einem Preisfalle von $6^1/_2$ Proc. auf die schon sehr niedrigen Preise in 1875 entspricht. Trotzdem in den ersten Monaten des laufenden Jahres die Zufuhren sich beinahe um 30 Proc. kleiner als in der gleichen Periode des Jahres 1876 erweisen, sind die Preise neuerdings nicht wesentlich höher gegangen, der Abzug aber ist lebhaft zu 12 sh. 6 d. bis 12 sh. 9 d. pro Cwt.

Pulver und andere explosive Präparate.

D. Spill[1]) (in Homerton bei London) präparirte Schiessbaumwolle (nach einem engl. Patente) in folgender Weise. Zur Entfernung von allem Wasser wird die Schiesswolle mit Alkohol ausgewaschen und dann in einer Mischung von 250 Alkohol, 250 Kohlenwasserstoff (Siedepunkt 100—205°), 150 Aether, 10 Nitrobenzol und 53 Campher gelöst. Das Lösungsmittel wird abdestillirt und der zähe Rückstand zwischen Walzen zu Bändern etc. gepresst. Der Vigorit von Bjorkmann[2]) ist in England auf den Namen Nordenfeld[3]) patentirt worden. Dittmar[4]) (in Massachusetts, U. S.) liess sich ein Sprengmittel (für England) patentiren; zu Brei verarbeitete vegetabilische Faser (z. B. Holzstoff und Cellulose) wird mit Zucker- oder Stärkelösung imprägnirt und dann wie üblich nitrirt.

1) D. Spill, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1876 p. 226.
2) Jahresbericht 1876 p. 479.
3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 720.
4) Dittmar, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 725.

F. A. Abel[1]) bespricht die Zusammensetzung der käuflichen Schiessbaumwolle (comprimirte Wolle nach Abel) und zeigt, dass dieselbe ein Gemenge von Trinitrocellulose mit 4—5 Proc. unveränderter Cellulose, bis zu 12 Proc. Dinitrocellulose, 1 Proc. aus dem Fett und Harz der Baumwolle entstandenen Substanzen und endlich 0,5 Proc. Aschenbestandtheilen sei. Er ist der Meinung, dass die von Champion und Pellet[2]) analysirte comprimirte Wolle, welcher die Formel $C_{12}H_{15}(NO_2)_5O_{10}$ gegeben wurde, ein ähnliches Gemenge gewesen sei. Darauf hin wurde von Champion und Pellet eine neue Probe untersucht und darin 1 Proc. unveränderte Cellulose, 6 Proc. Dinitrocellulose und 93 Proc. eines Produktes gefunden, dessen Zusammensetzung der Pentanitrocellulose entspricht.

Der seit einer Reihe von Jahren durch Gebr. Krebs & Comp. in Köln in den Handel gebrachte Lithofracteur[3]) hat sich vortrefflich bewährt und ist, wie die Erfahrung lehrt, in vielen Fällen dem Dynamit vorzuziehen. Es ist daher gerechtfertigt, wenn wir den im Laufe des Jahres 1877 veröffentlichten Berichten und Schriften über Lithofracteur Beachtung schenken. So äussert sich W. Rubach (in Kalk bei Deutz)[4]) über die Unterschiede in Bezug auf Fabrikation und Wirkungsweise des Lithofracteurs und des Dynamits wie folgt: Wie bekannt, werde Dynamit hergestellt durch Tränken von Infusorienerde mit Nitroglycerin in abwechselnden Verhältnissen und schwankt der Gehalt an Nitroglycerin zwischen 60—80 Proc. Bei einem durchschnittlichen Mengenverhältnisse des Dynamit von 70—75 Proc. Nitroglycerin sei es leicht ersichtlich, dass mit einem so hohen Gehalt an Sprengöl auch eine grössere Gefahr bei Verarbeitung desselben verbunden ist. Die bei der Fabrikation in Anwendung kommenden Substanzen, welche dem Lithofracteur seinen hohen Werth, bezüglich der Wirksamkeit verleihen, werden ganz gefahrlos zuerst, als feines Pulver, unter sich vermischt, wobei salpetersaurer Baryt den Hauptbestandtheil ausmacht, sodann mit der erforderlichen Menge Infusorienerde gemengt, und diese Masse schliesslich mit ca. 55 Proc. Nitroglycerin getränkt. Dass diese Manipulation weniger gefahrdrohend ist, bedingt das entschieden geringere Quantum von Nitroglycerin. Selbst die Aufbewahrung des Lithofracteur ist eine sicherere, da die Consistenz desselben nicht so weich erscheint, als bei Dynamit. In gleicher Weise sei, nach der Meinung des Verf.'s[5]), Lithofracteur bei niederer Temperatur (unter

1) F. A. Abel, Compt. rend. LXXXIII p. 1011; Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVIII Nr. 1 p. 28; Chemic. News 1877 XXXV Nr. 893 p. 10; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1876 p. 1939.

2) Champion und Pellet, Compt. rend. LXXXIII p. 77; LXXXIV p. 609; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 735; Chem. Centralbl. 1877 p. 323.

3) Vergl. Jahresbericht 1870 p. 222; 1871 p. 312; 1872 p. 298; 1873 p. 333, 334.

4) Direkte Mittheilung vom 15. August 1877.

5) Vergl. dagegen Jahresbericht 1876 p. 487.

+ 9° C. durch das Erstarren des Nitroglycerin jedenfalls weniger gefahrbringend, als der oft sehr weiche Dynamit.

Was die vergleichenden Versuche der beiden Sprengmaterialien anbelangt, so sei darüber Folgendes angeführt: Beim Verbrennen einer Lithofracteur-Patrone in freier Luft entwickelt sich nicht der mindeste Rauch; ebenso wenig ist ein Geruch dabei bemerkbar. Der Lithofracteur brennt gleichmässig mit orangegelber Flamme ab, und hinterlässt eine zusammengesinterte, scharf anzufühlende, graue Asche. Diese Asche gibt beim Behandeln mit Wasser im Filtrat nur eine schwache Reaktion auf Baryt; ein Beweis, dass der im Lithofracteur enthaltene salpetersaure Baryt beim Verbrennen eine fast vollständige Zersetzung erlitten hat, insofern, als sich kieselsaurer Baryt bildet, und der Stickstoff der Salpetersäure, des ursprünglichen Salzes, frei geworden ist, und seine expansive Kraft ausgeübt hat. Es ist ferner in dem Filtrat keine Schwefelverbindung nachzuweisen. Beim Behandeln des Rückstandes mit Salzsäure findet keine Kohlensäureentwickelung statt; eine äusserst schwache Reaktion auf Schwefelwasserstoff ist bemerkbar. Die übrigen organischen Substanzen haben bei der Verbrennung theils dieselbe gefördert, theils durch Bildung ihrer eigenen Gase vortheilhaft auf die Kraftäusserung ausgeübt. Fasst man die Zusammensetzung des Lithofracteur genauer ins Auge, so finden sich in demselben annähernd dieselben Substanzen, wie im gewöhnlichen schwarzen Pulver, vermischt mit Dynamit. Anstatt des salpetersauren Kalis im Pulver vertritt hier der salpetersaure Baryt dessen Stelle. Den Kohlenstoffgehalt liefern die übrigen Substanzen, während Nitroglycerin und Infusorienerde (Dynamit) den anderen Theil des Sprengstoffs ausmachen. Der Lithofracteur kann hiernach als ein Zwischenglied von Pulver und Dynamit betrachtet werden, und er ist es auch in der That. Er besitzt einerseits bei der Explosion die treibende Kraft des Schiesspulvers, andererseits die brisante Kraft des Dynamits, und ist aus diesen Ursachen jedem der beiden einzelnen Materialien entschieden vorzuziehen, namentlich in den Fällen, wo eine mehr hebende und zerklüftende, als zermalmende Wirkung beim Gesteinsprengen erzielt werden soll. Die Entwickelung der Gase bei der Verbrennung des Lithofracteur ist eine verlangsamte und wirkt ohne Kraftverlust im weiteren Umkreise auf den betreffenden Widerstand.

Der Dynamit in geschlossenem Gestein zur Explosion gebracht, übt zwar im Allgemeinen eine grössere Wirkung aus, die aber mehr zermalmender Art ist, in Folge der zu schnellen Entbindung der gesammten sich bildenden Gase. Da im Lithofracteur die Ingredienzien des Dynamites, und annähernd die des Pulvers in bestimmten Verhältnissen vorhanden sind, so ist ersichtlich, dass die Wirkung bei der Explosion ebenfalls eine getheilte, und bei den meisten Fällen eine gewünschte ist. Versuche, welche mit Dynamit und Lithofracteur am Brisanzmesser angestellt wurden, ergaben folgende Resultate: Eine Patrone mit 20 Grm. Lithofracteur geladen und abgebrannt, zeigte am

Brisanzmesser 12,25°; desgleichen eine mit 20 Grm. Dynamit 14,50°. Eine andere Patrone mit Dynamit mit 75 Proc. Nitroglyceringehalt gab ebenfalls 14,50, dagegen eine Patrone mit Lithofracteur von 27,25 Grm., also mit demselben Nitroglyceringehalt ergab 15 Proc. am Brisanzmesser. Bei einem anderen vergleichenden Versuche wurde in gewachsenen Boden ein Loch von 28 Centim. Tiefe getrieben, eine Patrone von 125 Grm. Lithofracteur eingesetzt und zur Explosion gebracht. Die hierdurch entstandene Mulde hatte eine Dimension von 80 Centim. Durchmesser und eine Tiefe von 32 Centim. hervorgebracht. Unter denselben Umständen wurde eine Patrone von 125 Grm. Dynamit angewandt; dieselbe hinterliess eine Mulde von 95 Centim. Durchmesser und eine Tiefe von 35 Centim. Zu ferneren Versuchen wurden zwei Patronen angefertigt mit gleichem Gehalt an Nitroglycerin. Die Dynamitpatrone wog 125 Grm. und wurde in einem Loche von 50 Centim. Tiefe zur Explosion gebracht. Der Boden erwies sich in einem Umkreise von 1 Meter Durchmesser zu einem Hügel aufgeworfen und bis zur Tiefe von 75 Centim. gelockert. Die Lithofracteurpatrone wog 170 Grm., wurde 75 Centim. tief eingesenkt und zur Explosion gebracht. Der Boden war in einem Umkreise von 1,25 Meter aufgeworfen und bis zur Tiefe von 97 Centim. aufgelockert. Die grössere Wirkung bei Lithofracteur muss daher, bei gleichem Gehalt bei den Patronen an Nitroglycerin, den übrigen zugesetzten Substanzen zuerkannt werden, wodurch sich eben der Lithofracteur von Dynamit augenfällig unterscheidet.

Es ist nicht selten beobachtet worden, dass Dynamitpatronen, namentlich wenn dieselben lang sind, nur theilweise explodiren, so dass der untere vom Zündhütchen entfernte Theil unverbrannt liegen bleibt, oder bei Sprengungen ohne Bohrloch mit losem Besatz, ein Theil der Patrone, ohne zu explodiren, weggeschleudert wird, und daher wirkungslos ist. Bei Lithofracteur sind diese Beobachtungen nicht gemacht worden, und hat dies seinen Grund in den durch die ganze Masse vertheilten leicht entzündbaren Substanzen und seiner nicht allzuraschen Verbrennung.

Eine andere Eigenschaft des Lithofracteur, wodurch demselben gegenüber dem Dynamit der Vorzug gegeben wird, ist diejenige, dass bei feuchtem und regnerischem Wetter, wo Sprengmaterial ohne äussere Umhüllung angewendet werden muss, der Lithofracteur keinerlei Schaden von den Witterungsverhältnissen zu erleiden hat und stets zur Explosion gebracht werden kann, wo hingegen Dynamit sehr häufig nicht explodirt, wie dies durch zahlreiche Versuche constatirt ist. Ueber Resultate der Wirkung von Lithofracteur liegen ausser eigener Anschauung, vielfache authentische Belege vor.

Ad. Gurlt[1]) äussert sich ebenfalls über den Lithofracteur (mit Berücksichtigung anderer moderner Sprengmittel). Er sagt, durch die

1) Ad. Gurlt, Mittheil. vom 15. August 1877.

als Ersatz des Sprengpulvers aufgetauchten explosiven Substanzen habe man angestrebt:

1) grössere Verwendungsfähigkeit für Artillerie, Bergbau, Steinbruchbetrieb, Feuerwerkerei;
2) grössere Sicherheit bei Gebrauch, Lagerung und Transport;
3) grössere Kraft;
4) grössere Wohlfeilheit der Anfertigung und des Verkaufspreises.

Von diesen Gesichtspunkten aus wurde eine grosse Zahl von Sprengmitteln erfunden und seit 20 Jahren versucht, von denen jedoch kein einziges als allen gewünschten Eigenschaften genügend bezeichnet werden kann. Unter ihnen standen lange Zeit in erster Reihe solche Präparate, die wie Schiessbaumwolle durch Behandlung von Pflanzenfaser mit wasserfreier Salpetersäure erhalten wurde, bis endlich die nitroglycerinhaltigen Sprengmittel die übrigen explosiven Mischungen fast vollständig verdrängten. Diese Sprengmittel bestehen aus Nitroglycerin und absorbirenden Körpern wie Schiesspulver, Sprengpulver, Kohle, Sand, Infusorienerde, Sägemehl, Holzstoff, Kleie und andere, welche Präparate in England, unter verschiedenen Namen bekannt sind, wie „Dynamit", „Horsley's Sprengpulver", „Brains Sprengpulver", „Lithofracteur" u. s. w. Der Gebrauch von reinem Nitroglycerin ist durch Parlaments-Acte verboten und unter der Explosives-Acte von 1869 sind nur die folgenden Nitroglycerin-Präparate zugelassen

1. Dynamit I	mit ungefähr	75	Proc.
2. „ II	„	18	„
3. Horsley's Pulver A	„	25	„
4. „ „ B	„	25	„
5. Brains „	„	40	„
6. Lithofracteur	„	60	„

Nitroglycerin.

Die *Entzündung des Nitroglycerins* kann bewirkt werden, durch heftige Stösse, wie Schläge auf harte Gegenstände, oder durch heisse, hochgespannte Gase, wie sie durch Verbrennung von Pulver, Knallquecksilber, chlorsaurem Kali mit Schwefel oder Schwefelantimon, oder von ähnlichen Substanzen, entstehen. Das so entzündete Nitroglycerin verbrennt mit ungeheurer Geschwindigkeit und ist explodirend, wenn aber mit einer gewöhnlichen Flamme gezündet, brennt es ruhig ab ohne explosive Wirkung. Die verschiedene Wirkung derselben Substanz hängt daher gänzlich von der Zeit ab, die sie zum Verbrennen nöthig hat und damit hängt auch die Temperatur und Spannung der entwickelten Gase zusammen, die aus der Zersetzung des Nitroglycerins hervorgehen. Bei vollständiger Zersetzung bestehen diese Gase nur aus Kohlensäure, Stickstoff und Wasserdampf, mit einer Temperatur von über 300° Celsius und einer Spannung von 4000—6000 Atmosphärendruck. Wenn jedoch die Verbrennung nicht vollständig war, was immer eintritt, wenn grosse Ladungen von Nitroglycerin und Dynamit I explodirt werden, so bilden sich ausser den genannten Gasen giftige Produkte nämlich

Kohlenoxydgas und fein vertheilte Partikel von nicht verbranntem Nitroglycerin, welche beide verursachen, dass die Bergleute nach geschehener Explosion nicht sogleich vor Ort fahren können. Die unvollkommene Explosion von Nitroglycerin und Dynamit I ist ferner verbunden mit geringerer Temperatur und Spannung der entwickelten Gase, als wenn die Explosion vollständig gewesen wäre. Mit einer unvollständigen Verbrennung ist daher ausser der Gefährlichkeit für die Gesundheit noch ein beträchtlicher Kraftverlust verbunden.

Das *Dynamit I* genannte Sprengmittel besteht aus 75 Theilen Nitroglycerin, welche von 25 Theilen getrockneter Infusorienerde in ähnlicher Weise aufgesogen sind, wie ein Tintentropfen von trockenem Streusand. Bei der Explosion von Dynamit I verhält sich die Beimengung der Infusorienerde ganz indifferent, eher ist sie der vollständigen Verbrennung des Nitroglycerins hinderlich, als förderlich und das ist der Grund, wesshalb die Bergleute über die schädlichen Dämpfe klagen, die bei Dynamit I immer auftreten und warum auch nicht die vollste Kraft des aufgesogenen Nitroglycerins entwickelt wird.

Dynamit II, wie es von der Britischen Regierung erlaubt ist, ist ein ganz anderes Präparat als dies, welches patentirt ist, und hat mit Dynamit I nichts weiter gemein, als den Namen und in 100 Gewichtstheilen 18 Theile Nitroglycerin. Der Rest besteht aus 71 bis 72 Theilen Salpeter und 10 Theilen Kohle mit einem gelegentlichen Zusatze von 1 Theil Paraffin oder Ozokerit, beides Substanzen, die aus Kohlenwasserstoffen bestehen. Wenn gehörig entzündet, brennt diese explosive Mischung ohne schädliche Dämpfe mit nicht zu hoher Temperatur ab, und da sie nur 18 Theile Nitroglycerin enthält mit einem Ueberschuss von Sauerstoff im Salpeter, so ist die Verbrennung vollständig und Kohlensäure und Wasserdampf von geringer Temperatur und Spannung sind die Resultate der Explosion. In allen Fällen ist Dynamit II ein schwaches Sprengmittel und seine geringe Kraft scheint der Grund davon zu sein, dass es in Bergwerken und Steinbrüchen wenig Anklang gefunden hat.

Der *Lithofracteur* enthält in 100 Theilen nicht weniger als 55 Theile Nitroglycerin und obgleich der Nitroglyceringehalt weit geringer ist, als in Dynamit I, so ist trotzdem die Explosionskraft des Lithofracteur beträchtlich grösser als in Dynamit I, wegen der absolut vollständigen Verbrennung des Nitroglycerin und der Anwesenheit anderer Substanzen, die bei der Explosion eine sehr hohe Temperatur und eine grosse Menge hoch gespannter Gase entwickeln. In Folge der Natur dieser Substanzen und der vollständigen Verbrennung des Nitroglycerin im Lithofracteur, bestehen die Gase nur aus Kohlensäure, Stickstoff, Wasserdampf und einer Spur schwefligsauren Gases, sind frei von Dampf und in keiner Weise der Gesundheit schädlich oder durch Rauch die Leuchtkraft der Lampen in den Bergwerken beschränkend.

Die 45 Theile ausser Nitroglycerin, welche den Lithofracteur zu-

sammensetzen, enthalten nur 2 Theile Infusorienerde und 24 Theile andere absorbirende Substanzen, welche das Nitroglycerin nicht nur in Suspension halten, sondern bei der Explosion sich fast vollständig in Gase von hoher Temperatur und Spannung umsetzen. So erhöhen sie die Kraft des Nitroglycerin weit über die mit Dynamit I erzielbaren Grenzen. Diese Substanzen sind Kohle, präparirte Weizenkleie, präparirtes Sägemehl, Barytsalpeter, Natriumbicarbonat, Braunstein und Schwefel, sie sind in solchen Verhältnissen gewählt, dass sie bei der Explosion die höchste Temperatur und grösste Gasmenge entwickeln und dabei waren die folgenden Gesichtspunkte maassgebend. Holzkohle, präparirte Kleie und präparirtes Sägemehl das von Harz befreit und mit Salpeter getränkt ist, sind nicht nur gute Absorptionsmittel für Nitroglycerin, sondern sie werden auch bei der Explosion durch den Ueberschuss von Sauerstoff vollständig in Kohlensäure und Wasserdampf verwendet. — Der in kleiner Menge zugeführte Schwefel wird gleichfalls in ein explodirendes Gas, in schweflige Säure, verwandelt, während Barytsalpeter und Braunstein in hoher Temperatur eine grosse Menge freien Sauerstoffs abgeben, der die vollständige Verbrennung von Nitroglycerin, Kohle, Kleie, Sägemehl und Schwefel bewirkt und die höchstmögliche Temperatur hervorbringt. Endlich hat der Zusatz einer geringen Menge von Natriumbicarbonat einen doppelten Zweck. Bei der Aufbewahrung und Darstellung des Lithofracteur wirkt es als Präservativ gegen freiwillige Zersetzung, die bei Nitroglycerin möglich wäre, das durch Unvorsichtigkeit nicht ganz frei von Säure sein sollte, weil solche Spuren von Säure durch die Gegenwart des Bicarbonats neutralisirt werden. Wenn ferner der Lithofracteur abbrennt, wird das Bicarbonat durch die, bei der Explosion entwickelte Hitze in freie Kohlensäure und kaustische Soda (? d. Red.) zerlegt, wodurch die Menge der expandirenden Gase und die Kraft des Sprengmittels überhaupt vermehrt werden.

Endlich sei noch ein Auszug eines Berichtes der 4. Compagnie des Pommer'schen Pionier-Bataillons Nr. 2 (durch Hauptmann v. Kleist)[1]) über den Lithofracteur mitgetheilt. Es wurde derselbe verwendet:

1. *Zum Sprengen von grösseren Steinen mit und ohne Bohrloch.* Bei der Sections-Uebung im Fort Leopold (Stettin) wurde ein grosser Stein vor Ort einer Gallerie gefunden, welcher nicht ohne Sprengung beseitigt werden konnte. Derselbe erhielt ein Bohrloch und eine Ladung von 3 Loth Lithofracteur, welcher ohne Besatz mittelst Kupferhut und Bickford'sche Zündschnur gezündet wurde. Der Stein war in viele kleine Stücke gesprengt ohne die Gallerie im Geringsten zu beschädigen. Die Dampfentwickelung des Lithofracteur war äusserst gering.

2. *Zur Demonstration der Ungefährlichkeit des Materials bei Transporten, Laden etc.* Es wurden 2 Pfd. Lithofracteur in einem

---

1) Eingesendet den 15. August 1877.

Holztönnchen eng eingeschlossen 15 Meter hoch auf einen Stein geschleudert ohne zu explodiren. Dieselbe Masse wurde mit Pulver alsdann angezündet, sie brannte ohne Explosion ab.

3. *Zum Sprengen von Hinderniss-Pallisaden.* In einer Blechröhre von 10 Centim. Durchmesser war eine Ladung von 7 Pfd. Lithofracteur hart an den Fuss einer Hinderniss-Pallisadirung gelegt; die Zündung erfolgte durch Kupferhütchen und Bickford'sche Zündschnur. Drei Pallisaden waren an der Stelle, an welcher die Ladung gelegen hatte, unmittelbar über dem Erdboden abgebrochen und fortgeschleudert, die anderen fünf Pallisaden zu beiden Seiten der fortgesprengten waren so zusammengedrückt, dass die Oeffnung 1,50 Meter betrug.

4. *Zum Sprengen einer Pfahljochbrücke.* Es waren dieser Sprengung folgende Ideen zu Grunde gelegt: „Die Brücke sollte so lange wie möglich der Benutzung der eigenen Truppen erhalten bleiben, und nur in dem Falle gesprengt werden, wenn feindliche Truppen den Uebergang erzwingen sollten.“ Die Brücke bestand aus vier Jochen, das dritte derselben wurde zur Sprengung in folgender Weise vorbereitet: Eine 3,60 Meter lange und 5 Centim. im Durchmesser gefertigte Blechbüchse wurde mit 10 Kilo Lithofracteur geladen, und erhielt an jedem Ende derselben einen elektrischen Lithofracteur-Zünder. Die beiden Zünder waren mittelst eines isolirten Drahtes in der Kreisleitung unter sich verbunden. Die Büchse war an den beiden Enden an je einer Stange befestigt, vermittelst welcher sie 3,60 Meter unter Wasser, hart an den Pfählen des Joches anliegend, auf den Grund des Grabens versenkt wurde. An den beiden Stangen waren die isolirten Drähte bis zur Brückendecke heraufgeführt. Die Zündung erfolgte durch den dynamoelektrischen Apparat momentan auf das Signal „Feuer“. Die Brückendecke stieg bei der Explosion an der betreffenden Stelle circa 3 Meter in die Höhe und sank alsdann in das Wasser; sieben Belagbretter waren daselbst fortgeschleudert, die Rödelbalken gebrochen. Das Pfahljoch, bestehend aus drei Pfählen 0,20—0,15 Meter stark, welche unter sich mittelst Schwertlatten verbunden waren, war unmittelbar an der Stelle, an welcher die Ladung gelegen hatte abgebrochen und zu beiden Seiten fortgeschleudert. Die Schwertlatten, 0,15 Meter breit und 0,80 Meter stark, waren gerissen worden.

5. *Sprengversuche im Erdboden, sogar im festen blauen Thon* haben die bereits früher gemachten Erfahrungen bestätigt. Die Wirkung ist schwach und steht dem Pulver in jeder Beziehung nach. Durch alle mit Lithofracteur gemachten Sprengversuche ist somit die Erfahrung gewonnen worden, dass es zum Sprengen von Holz, Stein- und Eisenmassen kein besseres Sprengmaterial gegenwärtig gibt und dasselbe in dieser Hinsicht dem Pulver vorzuziehen ist. Die beste und praktischste Art der Verwendung des Lithofracteur dürfte in sehr fest eingeschlossenen Büchsen von Blech und anderen festen Materialien geschehen. Die Manipulationen mit demselben, Transport, das Laden, Anbringen der Ladungen, selbst Transport fertiger Ladungen mit bereits

eingesetzten elektrischen Zündern erscheinen wenig gefahrvoll, jedenfalls gefahrloser als Pulver. Seine Anwendung über und unter Wasser beim Sprengen von Brücken, Mauern u. s. w. kann schnell und ohne die zeitraubenden Vorarbeiten, welche Pulver-Ladungen erfordern, geschehen, und seine Leistung beträgt je nach der Beschaffenheit seines Einschlusses das fünf bis achtfache des Pulvers. Die Fabrikanten dieses Sprengstoffes legen ein grosses Gewicht bei der Anwendung des Lithofracteur darauf, dass die Ladungen hart an den Spreng-Objekten anliegen. Diese Anwendung hat sich in der Praxis überall mit Erfolg bewährt. Anderseits aber zeigen die weitgehenden Risse der zerstörten Mauer dass die Gase, welche der Lithofracteur entwickelt, wenn er in einer kurzen und im Durchmesser starken Masse verwendet wird, eine weitreichende und immer noch vollkommen zerstörende Wirkung ausüben.

Das im vorigen Jahresberichte[1]) schon erwähnte, als Heraklin bezeichnete Sprengmittel von A. Dieckerhoff (in Wien) wird nach der englischen Patentbeschreibung[2]) in folgender Weise dargestellt. Sägepulver wird mit einer wässerigen Lösung von Pikrinsäure und Kalisalpeter imprägnirt, getrocknet und je 10 Gewichtstheile des so imprägnirten Pulvers vermengt man mit $17^1/_2$ Thln. Kalisalpeter, $17^1/_2$ Thln. Natronsalpeter und $7^1/_2$ Thln. Schwefel. Die Imprägnirlösung enthält $^1/_2$ Gewichtsthl. Pikrinsäure und ebensoviel Kalisalpeter, in 36 Thln. Wasser, für je 15 Thle. Sägepulver. Das Heraklin ist sonach sehr ähnlich dem Diorrexin (siehe Seite 393) zusammengesetzt. H. E. Newton[3]) nahm für A. Nobel in England folgendes Patent. Gegenstand desselben ist, das bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Nitroglycerin in eine teigige oder feste Masse umzuwandeln, ohne eine allzugrosse Menge unwirksamen Stoffes einzuführen. Es wird dies nun durch Hinzufügen von Schiessbaumwollecollodion, in einer Mischung von Aether und Alkohol gelöst, bewerkstelligt. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels bleiben in dem Sprengmittel nur 1—4 Proc. einer fremden Substanz zurück. Dynamit enthält etwa 25 Proc. unwirksamen Stoffes. Neu-Sebastin nennt Fahnejelm[4]) ein in verschiedenen Staaten patentirtes Sprengmittel, welches besteht aus:

45	bis	75	Proc.	Nitroglycerin
15	„	30	„	Holzkohle
5	„	25	„	salpetersaurem oder chlorsaurem Kali oder Natron
$^1/_2$	„	5	„	kohlensaurem Salze
$^1/_2$	„	5	„	neutralem Bindemittel.

1) Jahresbericht 1876 p. 476.

2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 1168; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 278.

3) H. E. Newton, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 1169; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 278.

4) Fahnejelm, Deutsche Industriezeit. 1877 p. 178; Industrie-Blätter 1877 Nr. 27 p. 247.

J. Fels[1]) analysirte das neue Sprengmittel, das Diorrexin. Seit mehreren Jahren wird bei verschiedenen Eisenbahn-Bauunternehmungen, Steinbrüchen, Hafenbauten etc. ein eigenthümliches Sprengmaterial in Verwendung gebracht, welches von G. Pancera patentirt wurde und obigen Namen führt. Die Fabrikation desselben geschieht in den Fabriken zu Sistiana bei Triest und zu Brunn am Steinfelde bei Wiener-Neustadt. Eine Probe Diorrexin, 8 Monate lang in einem offenen Gefässe aufbewahrt, enthielt:

		auf Trockensubstanz ber.
Pikrinsäure	1,50	1,75
Holzkohle	6,82	7,49
Buchen-Sägespäne	9,98	10,97
Kaliumnitrat	38,93	42,78
Natriumnitrat	21,07	23,16
Schwefel	12,20	13,40
Wasser	9,00	—
Verlust	0,50	0,55

In letzterer Zeit hat sich das Diorrexin Eingang in den Kohlenwerken verschafft und ist aus vielen Sprengversuchen, welche der Verf. mit diesem Materiale in den Bergwerken des Köflacher Kohlenrevieres, sowie zu Hrastnigg, Trifaill, Sagor, etc. (in Steiermark) anstellte, bekannt, dass dasselbe allenthalben eine günstige Beurtheilung hinsichtlich seiner vortheilhaften Verwendung fand. Bezüglich seiner explosiven Wirkung lässt sich als bemerkenswerth anführen, dass gleiche Vol. Diorrexin und ärarisches Sprengpulver die gleiche explosive Kraft auszuüben vermögen. Bei dem Umstande nun, dass das Diorrexin um 25 Vol. Proc. leichter als das andere Sprengmittel ist und andererseits um $^1/_3$ weniger kostet als dieses, sind die Vorzüge des Diorrexin gegenüber dem schwarzen Sprengpulver einleuchtend.

Fil. Hess[2]) (in Wien) ermittelte durch Versuche die Flüchtigkeit des Nitroglycerins im Dynamit. Bei einer Temperatur von 70° C. verflüchtigt sich Nitroglycerin in der Menge von einigen Grammen, in dünnen Schichten auf Uhrgläsern ausgebreitet, in wenigen Tagen vollständig. Aber auch schon bei gewöhnlicher Temperatur ist Nitroglycerin flüchtig, und es lag die Vermuthung nahe, dass der allmälig steigende Verlust an Nitroglycerin, welchen logischerweise auch Nitroglycerin-Pulver bei der üblichen Deponirungsweise erleiden müssen, endlich auch dem praktischen Effekte dieser Sprengmittel erheblichen Abbruch thun könne. Um über die Grösse dieses Verlustes Aufschluss zu erhalten, hat Verf. zwei Proben von Kieselguhr-Dynamit untersucht, deren Zusammensetzung in den Jahren ihrer Einlieferung an das Militär-Comité, 1871 und 1872, festgestellt worden war. Diese

1) J. Fels, Dingl. Journ. CCXXIV p. 532; Industrie-Blätter 1877 Nr. 33 p. 297; Berg- und hüttenm. Zeit. 1877 Nr. 29 p. 250; 34 p. 295; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 275.

2) Fil. Hess, Mittheil. über Gegenstände des Artillerie- und Genie-Wesens, Wien 1877.

Proben (etwa je 40—50 Gramm) seit August 1871, resp. 1872 in Gläsern mit leichtem Verschlusse und so deponirt, dass etwa entstehende Zersetzungsgase leicht entweichen konnten, standen in dem Dynamit-Laborir-Lokale des Artillerie-Zeugs-Depôt nächst Wiener-Neustadt, und zwar mit anderen ähnlich verwahrten Proben in einem Schranke versperrt. Sie waren während der Zeit bis zum Momente ihrer Untersuchung — September 1876 — wiederholt den verschiedensten Temperatur-Extremen ausgesetzt, deren Spielraum man gewiss zwischen — 10° und + 24° C. nicht als zu gross annehmen dürfte. Die Untersuchung im Jahre 1871, resp. 1872, gibt, mit jener von 1876 zusammengehalten, die folgenden Resultate:

Dynamit von 1871:

	1871	1876
Nitroglycerin . .	72,98	69,36
Kieselguhr . . .	27,02	28,64
Feuchtigkeit . .	—	1,80
Summa	100,00	99,80 Proc.

oder, da die Analyse von 1871 auf Trockensubstanz berechnet worden, nach Ausschluss des Wassers:

	1871	1876
Nitroglycerin . .	72,98	70,78
Kieselguhr . . .	27,02	29,22

Dynamit von 1872:

	1872	1876
Nitroglycerin . .	71,71	70,30
Kieselguhr . . .	26,99	27,56
Feuchtigkeit . .	1,35	1,65
Summa	100,05	99,51 Proc.

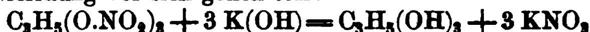
oder auf Trockensubstanz berechnet:

	1872	1876
Nitroglycerin . .	72,68	71,11
Kieselguhr . . .	27,37	28,89

Die Dynamit-Probe vom Jahre 1871 hat sonach in fünf Jahren 2,20 Proc., jene vom Jahre 1872 in vier Jahren 1,52 Proc. Nitroglycerin verloren.

Art und Weise der Laborirung, Verpackung und Deponirung können nun wohl die hier gefundenen Resultate mannigfach abändern; so viel wird aber daraus geschlossen werden können, dass Dynamite, welche ja aus Rücksichten auf ihre chemische Stabilität so deponirt werden sollen, dass die Luft ungehindert circuliren kann, nach einiger Zeit mehrere Procente ihres wirksamen Bestandtheiles eingebüsst haben werden. Man kann sich nach dem Verf. gegen diesen Uebelstand durch zwei Mittel verwahren: α. Durch einen regelmässigen Consumtions- oder Wechselturnus, durch welchen die Sprengmittel nach einer gewissen Zeit entweder verbraucht oder gegen vollwerthige umgetauscht werden müssen. β. Durch Festsetzen einer höheren Minimalgrenze für den bei der Uebernahme zulässigen Nitroglycerin-Gehalt des Dynamit.

In seiner im vorigen Jahre veröffentlichten Arbeit über das Nitroglycerin suchte C. Beckerhinn[1]) (in Wien) den Stickstoffgehalt des Nitroglycerins in der Weise zu bestimmen, dass er letzteres mit alkoholischer Kalilösung verseifte, wobei die Zersetzung nach folgender Gleichung vor sich gehen soll:



$$C_3H_5(O.NO_2)_3 + 3\,K(OH) = C_3H_5(OH)_3 + 3\,KNO_3$$

Fil. Hess und Joh. Schwab[2]) (in Wien) fanden nun bei einer Untersuchung über die Einwirkung alkoholischer Kalilösung auf Nitroglycerin, dass die von Beckerhinn in Vorschlag gebrachte und von ihm angewendete Stickstoffbestimmungsmethode unmöglich richtige Resultate geben könne, da a) bei der Denitrirung des Nitroglycerins neben Kaliumnitrat, auch grosse Mengen von Kaliumnitrit sich bilden; b) ein Theil des Alkohols der Kalilösung zum Theil in Essigsäure, Ameisensäure und einen aldehydharzähnlichen Körper übergehe; c) die Oxydation des Alkohols, vielleicht auch des Glycerins erfolge während der Denitrirung und zwar auf Kosten eines Theiles des Sauerstoffes der Gruppe NO_2.

Die Verff. haben ferner gefunden, dass auch bei der Denitrirung der andern Nitrokörper, welchen man die Struktur salpetersaurer Ester zuschreibt, sofern diese Denitrirung mit alkoholischer Alkalilösung erfolgt, eine Oxydation — zum Mindesten eine solche des Alkohols — nebenher läuft. Bei der Denitrirung der Schiessbaumwolle, der Nitrostärke, des Nitromannites und des Nitrozuckers haben sie wie bei jener des Nitroglycerins die Bildung von Kaliumnitrat, von Essigsäure, Ameisensäure und von einem dem Aldehydharze ähnlichen Körper beobachtet. Wird nach der Denitrirung nur die Menge des Stickoxydes, beziehungsweise des Ammoniaks bestimmt, welche aus dem gebildeten Kaliumnitrat und Kaliumnitrit sich ergibt, wie es von Fil. Hess[3]) früher bereits angegeben wurde, so haben diese Nebenreaktionen auf das Resultat der Stickstoffbestimmung keinen schädigenden Einfluss. Soll aber nach der Vorschrift Beckerhinn's das nicht neutralisirte Alkali titrimetrisch bestimmt werden, so wird der Rest, der nach allem Erwähnten aus essigsaurem und ameisensaurem Kali neben Kaliumnitrat und Kaliumnitrit besteht, einfach als salpetersaures Kali angesehen und der Stickstoffgehalt in Consequenz davon viel zu hoch gefunden. Das nähere Studium der mit der Denitrirung ätherartiger Nitrokörper verbundenen Vorgänge und der auf diese Art gebildeten Produkte behalten sich die Verff. vor.

Johnsen[4]) empfiehlt den Dynamit zum Tödten von Schlachtvieh. Man legt ein Stück Dynamit von der Grösse eines Fingerhutes auf die Stirn des betreffenden Thieres und lässt es in ge-

---

1) Jahresbericht 1876 p. 484.

2) Fil. Hess und Joh. Schwab, Sitzungsberichte der k. k. Wiener Akademie 1877 Bd. LXXV (eingelaufen den 20. Juli 1877. D. Redakt.).

3) Zeitschrift für analyt. Chemie XIII p. 257.

4) Johnsen, Milch-Zeit. 1877 p. 436; Dingl. Journ. CCXXV p. 612.

wöhnlicher Weise mittelst eines Sicherheitszünders explodiren. Unter dem Namen Mataziette Biet[1]) wird gegenwärtig in der Fabrik von Biet zu Fabry (Commune Satigny) in der Nähe von Genf ein dynamitähnlicher Stoff fabricirt, über dessen Zusammensetzung nichts bekannt ist. (Dieser Stoff war die Ursache einer Explosion im Fort Joux bei Pontarlier im Januar 1877.)

Fil. Hess[2]) (in Wien) veröffentlichte die Ergebnisse seiner wichtigen und lehrreichen Versuche über Zündmittelproben. Bei dem grossen und allgemeinen Interesse, das der Gegenstand darbietet, bringen wir aus der Arbeit einen ausführlichen Auszug. Bekanntlich wird die Explosion von Sprengpräparaten in der Regel erst durch die Verbrennung oder Detonation anderer Explosivstoffe, der sogenannten Zündmittel eingeleitet, deren Verbrennungswärme benachbarte Theile des Sprengmittels bis zur Explosions-Temperatur erhitzen soll. Die Erfahrung hat gelehrt, dass nicht blos die Entfesselung der Explosion überhaupt, sondern bei den meisten Sprengmitteln auch die Explosions-Wirkung in qualitativem und quantitativem Sinne durch die Art der Funktionirung dieser Zündmittel wesentlich beherrscht wird. In dieser Hinsicht kann man zwei grosse Klassen von Sprengmitteln unterscheiden, deren *erste* die schwarzpulverartigen Gemenge aus brennbaren Substanzen mit anorganischen Sauerstoffträgern (Chloraten oder Nitraten) u. dgl., die leicht entzündbaren Nitrokörper, wie lose Nitrocellulose in ihren verschiedenen Formen (als Schiessbaumwolle, Schiessholz, Schiesspapier etc.) Nitrostärke, Nitromannit, Nitrozucker, Pikrinsäure und ihre Verbindungen u. dgl., sowie endlich die aus Körpern der genannten zwei Gruppen combinirten Präparate begreift, während die *zweite* Klasse die schwerer entflammbaren Nitrokörper, wie gepresste oder feuchte Schiessbaumwolle, das Nitroglycerin und die aus den genannten zwei Stoffen durch eventuelle Zumengung anderer Körper bis heute dargestellten Sprengapparate (Kieselguhr-Dynamit, Lithofracteur, Schiesswoll-Dynamit, Rhexit etc.) umfasst. Der *charakteristische Unterschied* der genannten beiden Sprengmittelkategorien liegt nun zunächst in der Verschiedenheit des Initial-Impulses, dessen sie zur Einleitung ihrer Explosion bedürfen. Bei den Sprengmitteln der ersten Klasse, zu welchen von den im Verkehre vorkommenden Präparaten das schwarze Sprengpulver, das Haloxylin, das Diorexin, das Nitroxylin, die trockene Schiessbaumwolle in loser Form etc. zu rechnen sind, kann die Explosion durch einen Funken, eine Flamme oder einen glühenden Körper, kurz durch Erhitzung eines Theiles des Sprengstoffes bis zur Entzündungs-Temperatur unmittelbar eingeleitet werden, welche in diesem Falle mit der Explosions-Temperatur identisch ist.

Die Sprengmittel der zweiten Klasse, zu welchen (von den in Oester-

---

1) Mittheilung vom 11. Oct. 1877.

2) Fil. Hess, Mittheilungen über Gegenstände des Artillerie- und Geniewesens, 1877 p. 379—396.

reich üblichen) Kieselguhr-Dynamit (Dynamit I), Dynamit II, III und IV, weisser Dynamit, Kohlen-Dynamit, Rhexit Nr. I, verbesserter Rhexit Nr. II und III, Cellulose-Dynamit A und B, Fulgurit, Schiesswoll-Dynamit, gepresste Schiessbaumwolle, feuchte Schiessbaumwolle, das Collodin u. dgl. gehören, können durch die vorerwähnte Behandlung (einfache Entzündung) nicht oder doch nicht unmittelbar zur Explosion gebracht werden, indem sie hiedurch nur einfach abbrennen, und erst durch viel höhere direkte Erhitzung bis zur Explosions-Temperatur oder durch einen mechanischen Impuls (Schlag, Stoss, Reibung u. dgl.) zur Detonation gelangen, wenn dieser Impuls derart in Wärme umgesetzt wird, dass hieraus die Erhitzung eines Sprengmittel-Theilchens bis zur *Explosions-Temperatur* erfolgt. Diese letztere ist demnach bei Sprengmitteln dieser Klasse in der Regel bedeutend höher als die *Entzündungs-Temperatur.*

Die erste Klasse von Sprengmitteln könnte man nach dem Verf. kurz „*direkt explodirbare Sprengmittel*“, die zweite Klasse „*indirekt explodirbare Sprengmittel*“ nennen. Der Modus der Explosions-Einleitung von Sprengmitteln, somit, wenn man von seltenen Ausnahmsfällen absieht, wo ohne Zündmittel die Explosion eingeleitet werden kann, auch die Anforderungen an das Zündmittel werden durch die geschilderte Verschiedenheit im Verhalten der Sprengstoffe beeinflusst. Es ist nach dem Vorausgehenden klar, dass ein Zündmittel, welches die Explosion von Sprengstoffen zweiter Klasse einzuleiten vermag, auch zur Detonation der Sprengmittel erster Klasse nahezu in allen Fällen geeignet ist, während ein für Sprengstoffe erster Klasse bestimmtes Zündmittel für die Einleitung der Explosion von Zündmitteln zweiter Klasse in den meisten Fällen nicht ausreicht. Wenn man sonach an die Zündmittel für direkt explodirbare Sprengpräparate nur die eine Anforderung stellt, dass sie das Sprengpräparat unter gewissen Modalitäten entzünden, müssen die Zündmittel für indirekt explodirbare Präparate hohe mechanische (indirekt Wärme-) Impulse liefern, von deren Ausgiebigkeit je nach den Umständen nicht blos die Einleitung der Explosion überhaupt, sondern auch die Intensität und Wirkung der letzteren in hohem Grade abhängen.

Zu den Zündmitteln für direkt explodirbare Präparate sind von den heute verwendeten Sorten vor Allem die englichen Zündschnüre (Bickford-Schnüre, Sicherheits-Zündschnüre), die schnellbrennenden Zündschnüre aus Zündsätzen von chlorsaurem Kali und Bleieisencyanür oder Schwefelantimon (in Bleihülle, Kautschukhülle u. dgl.), dann die einfachen elektrischen Minenzünder ohne Knallsätze zu rechnen, während die Zündmittel für indirekt explodirbare Sprengstoffe durch die sogenannten „Sprengkapseln“ mit Knallquecksilber-Füllung, durch die solche Kapseln enthaltenden elektrischen Minenzünder, respektive Zeitzünder, durch die für gewisse Sorten von Sprengmitteln überdies erforderlichen „Zündpatronen“ und endlich durch alle jene Combinationen von Zündmitteln der ersten Klasse mit Sprengkapseln gegeben sind,

durch welche erst die Detonation dieser Kapseln selbst im gegebenen Momente und aus grösseren Entfernungen ermöglicht wird.

Der Verf. bespricht nun im Folgenden die Eigenschaften, welche von den einzelnen Zündmittelsorten verlangt werden, und die Mittel, welche anzuwenden sind, um die erforderlichen Eigenschaften bei der Uebernahme von Zündmitteln zu constatiren.

A. *Zur Erprobung der englischen Zündschnüre* (Bickford-Schnüre, Sicherheits-Zündschnüre), genügt die Untersuchung von Stichproben im Betrage von etwa 1 per Mille der currenten zu übernehmenden Länge. Die Probestücke werden von verschiedenen Partien (Kränzen) in der jeweiligen Länge von etwa 1 Meter abgeschnitten und zunächst dahin erprobt, dass sie sich leicht entzünden lassen und, ohne zu ersticken, mit einer innerhalb gewisser Grenzen gleichförmigen Geschwindigkeit bis zum Ende abbrennen. Das Anzünden der Probestücke erfolgt am besten in der Weise, dass man dieselben je 1 Centim. von dem einen ihrer Enden entfernt bis zur Pulverseele mit einem scharfen Messer derart schief anschneidet, dass die Seele auf einige Millimeter weit bloss liegt, und die blosse Stelle mit trockenen Schiesswollfäden umwickelt, oder je ein erbsengrosses Stückchen Dynamit daran drückt. Auch kann das Anschneiden der Schnur unterlassen und deren eines Ende etwa 1 Centim. tief in Petroleum getaucht werden. An die der Anfeuerung entgegengesetzten Enden der Probestücke werden entweder Sprengkapsel angekneift, oder es werden diese Enden in kleine Häufchen von Schwarzpulver oder einem andern direkt explodirbaren Präparate gebettet, damit das Ende der Brenndauer durch einen Knall oder ein Aufblitzen wahrnehmbar gemacht und zugleich constatirt werde, dass die Zündschnur ihr Feuer auf andere Explosivstoffe respektive Zündmittel mit Sicherheit überträgt. Die Entzündung der Anfeuerung geschieht, wenn diese aus Schiesswollfäden oder aus Dynamit besteht, mit einer Lunte oder mit einem in Weingeist oder Petroleum getauchten und angezündeten Schwamme, dessen man sich immer bedient, wenn die Schnüre in Petroleum getaucht worden waren. Die Zeit zwischen dem Zischen, durch welches sich der Beginn der Entzündung der Zündschnurseele kundgibt, und dem Knalle oder Aufblitzen am Ende der Brennzeit des Probestückes wird mit der Sekunden-Uhr ausgemessen und soll für gute Zündschnüre im Mittel 75—100 Sekunden (für 1 Meter Schnurlänge) betragen.

Sind die Zündschnüre, wie Bickford's Sumpfzünder oder Wasserzünder, für Verwendung in nassem Erdreich oder in Wasser bestimmt, so ist ihre Qualifikation hiezu durch einen eigenen Versuch zu constatiren, welcher dem Versuche zur Ausmittlung der Brenndauer vorangehen muss und darin besteht, dass man die Probestücke, nachdem ihre beiden Enden durch gutes Verkleben mit wasserdichter Paste (aus Guttapercha, Holztheer und Harz) gegen die Nässe verwahrt worden sind, entweder in feuchte Tücher wickelt oder unter einer mindestens 2 Meter hohen Wasserschicht bettet und in dieser Lage eine Stunde

lang belässt. Die aus dem nassen Medium gehobenen Schnüre werden dann an den beiden Enden sorgfältig abgetrocknet, abgeschnitten und, wie zuvor erwähnt worden, bezüglich ihrer Brenndauer erprobt, welche sich von der Brenndauer gleich langer trocken erprobter Stücke von derselben Partie (je von demselben Kranze) nicht verschieden zeigen darf.

B. *Erprobung der schnellbrennenden Zündschnüre.* Dieselben haben bekanntlich den Zweck, als Ersatz der elektrischen Zündmethode, wo diese nicht angewendet werden kann, zu dienen, indem es die Herstellung compassirter Zündleitungen zu zahlreichen Zündpunkten ermöglicht. Ist die Mengung des Zündsatzes eine vollständige (möglichst innige) und ist die mit demselben imprägnirte Schnur, bevor sie umhüllt wurde, scharf getrocknet worden, so können von diesen Schnüren, sofern ihre Enden gegen Luftzutritt vollständig verwahrt worden sind, selbst bis 70 Meter in einer Sekunde abbrennen. Von schnellbrennenden Zündschnüren hat man nicht sowol zu verlangen, dass sie in einem Minimum von Zeit abbrennen, als dass die Fortpflanzung ihres Feuers innerhalb gewisser Grenzen möglichst gleichförmig erfolge. Eine vorliegende Partie schnellbrennender Zündschnüre kann demnach als brauchbar angesehen werden, wenn die Fortpflanzungs-Geschwindigkeit ihres Feuers auch nur 30 Meter per Sekunde beträgt, sobald nur an mehreren Probestücken die gleiche Fortpflanzungs-Geschwindigkeit constantirt wird. Zu diesem Zwecke genügen Stichproben im Betrage von 1 Proc. der currenten Länge der vorliegenden Partie. Beim Abschneiden der Probestücke ist ein so langes Stück von der Trommel, auf welcher die Zündschnur aufgewickelt ist, abzuwinden, dass die noch auf der Trommel befindliche Partie während des Abschneidens hinter eine Mauer oder hinter eine andere Deckung gestellt werden kann, damit durch eine etwaige Explosion der Schnur der Manipulirende nicht gefährdet wird. Wenn derartige Ueberprüfungen in der Nähe von Magazinen mit Spreng- oder Zündmitteln vorgenommen werden, sind Vorsichtsmaassregeln ähnlicher Art doppelt nothwendig. Die Enden der auf der Trommel verbleibenden Schnurreste sind durch Kautschukröhrchen oder Kautschukstreifen sorgfältig gegen Luftzutritt zu verwahren, sobald der Zündsatz seinen Bestandtheilen nach hygroskopisch erscheint, oder in der Erzeugungsmethode die Möglichkeit liegt, dass er durch Verunreinigungen hygroskopisch werde. So ist der von Gomez und Mill zuerst empfohlene und seit vielen Jahren in Oesterreich verwendete Zündsatz aus *chlorsaurem Kali* und *Bleieisencyanür* wohl an und für sich nur wenig hygroskopisch; durch die Erzeugung des Bleieisencyanürs aus Bleizucker und gelbem Blutlaugensalz wird das Bleipräparat indess trotz vielfachem Waschen nicht immer frei von essigsaurem Kali erhalten, wodurch das Präparat hygroskopisch wird. Auch der seinerzeit von Trawniczek vorgeschlagene Zündsatz aus chlorsaurem Kali und Schwefelantimon ist von dem Fehler der Hygroskopicität nicht ganz frei. Die Messung der Fortpflanzungs-Geschwindigkeit solcher Zündschnüre kann natürlich nur an grösseren Probestücken (von mindestens

20 Meter Länge), und mit Hilfe einer Terzen-Uhr oder eines anderen der einfacheren Chronographen geschehen. Wenn mit einer Sekunden-Uhr scharf gemessen werden soll, braucht man Probestücke von mehr als 100 Meter Länge. Zur Constatirung der gleichförmigen Fortpflanzungs-Geschwindigkeit mehrerer Stichproben einer vorliegenden Partie von Zündschnüren empfiehlt es sich, die Probestücke genau gleich lang (mindestens 4 Meter) zu schneiden, an dem einen Ende auf etwa 3 Centim. Länge von der Hülle derart zu entblössen, dass der Zündsatz bloss liege, und mit diesen Enden die Schnurstücke dicht aneinander zu legen. Wird dieses Schnurbündel mit Mehlpulver gleichförmig angefeuert, nachdem zuvor an die entgegengesetzten Enden der radial auseinander laufenden Probestücke Sprengkapsel angekneift worden sind, so genügt das Entzünden der Anfeuerung mit einer Lunte, um die Explosion der Zündschnüre von ihren vereinigten Enden aus einzuleiten. Erfolgt die Explosion der Sprengkapsel mit einem einzigen Knalle, also innerhalb der Zeitgrenzen getrennter Tonempfindung (etwa $^1/_8{}^{II}$), so darf angenommen werden, dass die einzelnen Probestücke gleichförmig schnell abbrennen.

C. *Erprobung der elektrischen Minenzünder ohne Knallkapsel.* Da diese Art von Zündmitteln stets nur in Verbindung mit den jeweilig dazu gehörenden Zündapparaten in Verwendung genommen und dann aus dem Zusammenwirken dieser beiden Faktoren eine gewisse Zündleistung verlangt wird, so ist es klar, dass man eigentlich die elektrischen Minenzünder gleichzeitig mit dem Zündapparate erproben sollte, indem man eine bestimmte Leitungsanlage wählt, welche die schwierigsten Leitungsverhältnisse, die in der Praxis vorkommen, in sich begreift, mit dieser Leitung jene Anzahl der zu erprobenden Zünder verbindet, welche als Maximalzahl der in einem Feuer zu detonirenden Zündobjekte bestimmt wurde, und die Zündung mit dem zugehörigen Zündapparate bewirkt. Wenn diese Probe befriedigt, so spricht sie allerdings gleichzeitig für die gute Beschaffenheit der Zünder, als auch des Zündapparates; wenn sie aber nicht entspricht, so ist man leicht im Zweifel, welchen der hier vorliegenden Faktoren (Zündapparat, Leitung oder Zünder) man der Mangelhaftigkeit zu zeihen hat. Die Prüfungsmethoden für Zündapparate und für Leitungsdrähte der elektrischen Zündanlage sind hinlänglich bekannt; es genügt demnach die Andeutung, dass man bei reibungselektrischen oder induktions-elektrischen Zündapparaten einerseits durch die Schlagweite der Funken, andererseits durch deren Wärmewirkung (Luftthermometer) Maassstäbe für die Beurtheilung solcher Apparate besitzt, während man bei Zündapparaten nach galvanischer Methode (Glühzünder) zu demselben Zwecke sich mit Erfolg eines Galvanometers bedienen kann. Die Erprobung des Leitungsdrahtes erfolgt bekanntlich zunächst durch eine Batterie und Boussole auf die Continuität der Metallader, dann durch Induktions-Elektricität auf die Isolirfähigkeit der Hülle. Hat man aber auch die Ueberzeugung erlangt, dass Zündapparat und Leitungsmaterial tadellos sind, so involvirt das

Auslegen der Leitung unter möglichst ungünstigen Leitungsverhältnissen immerhin eine Umständlichkeit, welcher man gerne ausweicht, indem man sich bemüht, die elektrischen Minenzünder auf ihre Explosionsfähigkeit durch gewisse Elektricitätsquellen von bestimmter Stärke zu erproben. Für galvanische Glühzünder ist eine solche Quelle in einer möglichst compendiösen und constanten galvanischen Batterie von entsprechender Stärke zu beschaffen, welch' letztere etwa in der folgenden Weise ein- für allemal ermittelt werden kann. Man legt eine Zündleitung aus, welche das ungünstigste praktisch vorkommende Leitungsverhältniss repräsentirt; man schaltet an dem einen Ende dieser Leitung die Zündbatterie, an dem anderen Ende aber so viel galvanische Glühzünder und unter solchen gegenseitigen Abständen ein, als dies im Maximum in der Praxis verlangt werden kann. Sowohl die Zündbatterie als auch die Leitung und die angewendeten Zünder müssen von guter Beschaffenheit (Musterobjekte) sein. Durch eine oder mehrere Probezündungen überzeugt man sich zunächst von dem guten Stande der ganzen Vorrichtung, insbesondere der Musterzünder. Die Zündbatterie wird nun für die weiteren Proben durch eine verhältnissmässig schwache, aber möglichst constante Batterie (Probebatterie) ersetzt, deren Stromstärke versuchsweise so zu regeln ist, dass durch dieselbe, unter beständiger Einhaltung eines möglichst unveränderlichen kurzen Schlusses, die sichere Zündung eines jeden für sich allein geschalteten Musterzünders eben noch mit Sicherheit bewirkt wird. Ist diese Minimal-Stromstärke dann ein- für allemal an einem Galvanometer gemessen, so beschränkt sich die Zünderprobe ausschliesslich auf die folgenden zwei Operationen: 1. Einstellung der richtigen Stromstärke bei der Probebatterie; 2. Durchführung von (etwa 5 Proc.) Stichproben der zu prüfenden Minenzünder dahin, ob diese Zünder, jeder für sich in kurzem Schlusse geschaltet, durch die Glühwirkung der Probebatterie zur Explosion gebracht werden können. Die Bedeckung des geschalteten Zünders durch eine feste metallene Haube und die erst nach dieser Bedeckung zu bewirkende Schliessung des Stromes der Probebatterie durch einen Taster sind selbstverständliche Sicherheits-Maassregeln.

Die Erprobung fertiger Zünder für Reibungs- und Induktions-Elektricität erfolgt nach ähnlichen Grundsätzen. Man bestimmt an einer Anzahl von Musterzündern, welche an einer feldmässigen Zündanlage mit einem erprobten Zündapparate schon durch Stichproben geprüft sein müssen, jene minimale Elektricitäts-Menge, welche diese Zünder noch mit Sicherheit zur Explosion bringt. Zur Applicirung dieser Elektricitäts-Menge dient ein Ruhmkorff'scher Induktions-Apparat und eine kleine, möglichst constante Batterie. Durch Eintauchen oder Herausheben der Batterieplatten wird der Strom der Batterie derart regulirt, dass der Induktionsstrom zur Zündung eines jeden Musterzünders bei kurzem Schlusse eben ausreicht. Die so festgesetzte Stromstärke des primären Stromes wird an einem Galvanometer gemessen und notirt. Zur Vornahme der Stichproben genügt es nun, in Hinkunft die Probebatterie

immer wieder mit derselben Stromstärke zu activiren und mit dieser Stärke denselben R u h m k o r f f anregen zu lassen, in dessen Nebenstromkreis unter Einhaltung der oberwähnten Sicherheits-Maassregeln ein Zünder nach dem andern einzuschalten ist. Tadellose Zünder müssen unter solcher Probe ohne Ausnahme zur Explosion gelangen.

D. Erprobung der Sprengkapseln. Dieselben haben die Bestimmung, den Initial-Impuls zur Einleitung der Explosion gewisser brisanter Sprengmittel, wie der comprimirten Schiessbaumwolle oder der Nitroglycerin-Pulver zu geben, und man darf heute als Thatsache annehmen, dass von der Stärke des Initial-Impulses auch in hohem Grade die mögliche Leistung der Explosion einer gegebenen Sprengmittelmenge beeinflusst wird. Die verschieden vollständigen Explosionen, welche insbesondere an Nitroglycerin-Pulvern oftmals dann beobachtet werden, wenn deren Sprengöl gefroren ist, und welche man in Frankreich und Belgien — mit einer mindestens zweifelhaften Berechtigung — in drei Klassen (Explosionen 1., 2. und 3. Ordnung) eingetheilt hat, sind durch die verschiedene Stärke des Initial-Impulses ganz ausreichend erklärbar, welche von den einzelnen Sprengkapseln einer nicht vollkommen tadellosen Partie dieses Zündmittels den einzelnen Sprengladungen ertheilt werden. Bei Beurtheilung der Sprengkapseln hat man vor Allem zu berücksichtigen, ob man mit diesen Kapseln nur eine bestimmte, oder mehrere Sorten von Sprengmitteln zur Explosion bringen soll, ob die Kapseln nur für weiche oder auch für gefrorne Nitroglycerin-Pulver, welche bekanntlich stärkerer Initial-Impulse bedürfen, ausreichen sollen, dann, ob insbesondere bei der Verwendung der Kapseln für die Detonation gefrorner Sprengmittel die Kapseln diese Detonation direkt einleiten, oder zunächst nur jene eines empfindlicheren Präparates, einer sogenannten Zündpatrone, veranlassen sollen, deren Explosion dann erst den zur Explosion des Sprengmittels erforderlichen besonders starken Impuls zu liefern hat. In jedem der genannten Fälle werden an eine Sprengkapsel verschiedene Anforderungen bezüglich der Stärke des Initial-Impulses gestellt, so dass man in der That solche Kapseln mit 0,15 Grm. bis zu 3 Grm. Knallsatz in sehr mannigfaltigen Abstufungen in der Praxis verwendet.

Der Erprobung von Sprengkapseln liegt mithin immer eine be stimmte Voraussetzung (ein bestimmtes Sprengmittel und eine bestimmte Art der Explosions-Uebertragung) zu Grunde und ist es weiters klar, dass bei einem in so grossen Mengen zu verwendenden Artikel immer nur Stichproben gemacht werden können, dass aber das Urtheil über die Beschaffenheit der Kapseln ein desto besser begründetes sein wird, je mehr solcher Stichproben abgeführt werden.

Diese letzteren würden nun am sichersten darin bestehen, dass man die für dieselben ausgewählten Sprengkapseln, jede für sich an einer Sprengmittel-Ladung unter solchen Verhältnissen zur Verwendung brächte, wie dies in der Wirklichkeit beabsichtigt wird. Man sieht indess sofort, wie umständlich und kostspielig solche Stichproben unter Umständen

werden müssen, wenn man z. B. die Funktion der Sprengkapseln erwägt, welche diesem Zündmittel in der Feldausrüstung der österreichischen Genietruppe zukömmt. Hier muss eine Sprengkapsel geeignet sein, durch ihre Detonation auch bei niedrigen Temperaturen noch die Explosion einer einlöthigen Zündpatrone (aus 75 Proc. Nitroglycerin und 25 Proc. Schiessbaumwolle) mit solcher Kraft einzuleiten, dass durch diese Explosion auch vollkommen gefrornes Kieselguhr-Dynamit (70 bis 72 Proc. Nitroglycerin) zu vollständiger Detonation gelangt, dass somit durch dieses Sprengmittel dieselben Effekte wie durch weiches Dynamit von derselben Zusammensetzung erzielt werden. Man müsste also hier, um eine Partie von nur 1000 Stück Sprengkapseln etwa durch 5procentige Stichproben zu prüfen, 50 Zündpatronen und zum Mindesten 20 bis 30 Pfund Dynamit künstlich gefrieren machen und dann deren Sprengeffekt gegenüber Eisenplatten, hölzernen Balken oder anderen Probe-Objekten unter Anwendung der fraglichen Sprengkapseln constatiren.

Die chemische Beurtheilung der Stichproben, welche man hier etwa in's Auge fassen könnte, geht von der Voraussetzung aus, dass eine gewisse Menge von Knallquecksilber in Form eines Satzcylinders von bestimmten Dimensionen, in eine Kupferhülse gepresst, in allen Fällen ganz gleiche Wirkungen ergeben wird — einer Voraussetzung, welche unzweifelhaft viel Richtiges enthält, sich in der Praxis aber als Basis zur Beurtheilung der Qualität der Sprengkapseln nicht bewährt hat. Neben der Reinheit des Knallquecksilbers sind es auch der eventuelle Feuchtigkeitsgehalt der Kapselfüllung, die Menge und Qualität des Bindemittels, welches dem Satze incorporirt wird, und die möglichen anderweitigen Zusätze, welche der Satz vor der Einführung in das Kupferhütchen erfährt, welche die Wirkung einer Sprengkapsel mannigfach modificiren. Ein Gehalt des Satzes an Feuchtigkeit oder an überschüssigem Quecksilber, ein Uebermaass von Bindemittel, eine zu starke Fixirungsschichte auf der Oberfläche des Zündsatzes im Hütchen können oft die Verwendbarkeit von Sprengkapseln viel mehr alteriren, als eine Herabsetzung der Gewichtsmenge des Knallquecksilbers in der einzelnen Kapsel. Man findet Sprengkapseln von unverlässlicher Firma, welche mit einer Füllung von 1 Grm. Knallquecksilber die Explosion gefrornen Dynamits unter Vermittlung der Schiesswoll-Nitroglycerin-Zündpatrone nur unvollkommen oder nicht einleiten, indess andere Sprengkapseln mit nur 0,3 Grm. Zündsatz diesen Initial-Impuls mit der grössten Vollkommenheit und Sicherheit ertheilen. Gewisse Zusätze zum Knallquecksilber, von welchem bei der Füllung der Sprengkapseln von manchen Firmen Gebrauch gemacht wird, beeinflussen je nach der angewendeten Menge oft in sehr verschiedener Weise den Zündeffekt der Sprengkapseln.

So wurde gefunden, dass Kapseln einer renommirten Firma neben Knallquecksilber nicht unbedeutende Mengen von chlorsaurem Kali enthielten und dabei von der vorzüglichsten, sichersten Wirkung waren. Beträgt die Menge des neben dem Knallquecksilber angewendeten Kalium-

chlorates das aus der Gleichung: $3C_2H_2HgO_2 + 2KClO_3 = 6CO_2 + 6N + 3Hg + 2KCl$ zu berechnende Quantum (22,34 Proc. des gesammten Zündsatzgewichtes), so darf man ein Maximum von Zündeffekt gewärtigen, während eine weitere Vermehrung des Chloratzusatzes voraussichtlich von keinerlei Vortheil sein, vielmehr die Explosions-Geschwindigkeit herabsetzen und ohne irgend eine Compensation Wärme binden wird, welche zur Dissociation des Chlorat-Ueberschusses aufgewendet werden muss. Die Kapseln der vorerwähnten sehr gut wirkenden Partie ergaben bei der quantitativen Analyse folgende Daten:

Gewicht von fünf Sprengkapseln	11,1411 Grm.
Gewicht derselben nach fünftägigem Trocknen über Chlorcalcium (bis zur Gewichtsconstanz)	11,1285 "
Gewicht der fünf ausgeleerten Kupferhülsen	6,0010 "
Gewicht des Knallsatzes	5,1401 "
worin enthalten war:	
an chlorsaurem Kali	1,0726 "
an Feuchtigkeit	0,0126 "
an Knallquecksilber (aus der Differenz)	4,0549 "

aus welchen Verhältnissen sich in der That ein der nach obiger Gleichung berechneten Dosirung ziemlich nahe kommender Procentsatz der ganzen Zündmischung an Kaliumchlorat, nämlich jener von 20,88 Proc. ergibt.

Aus allem hier Angeführten folgt, von wie vielen Faktoren die Wirkung einer Sprengkapsel abhängt, welche sich gar nicht in ihrer Gesammtheit aus dem Resultate der chemischen Analyse ermitteln lassen, und deren Einfluss, selbst wenn man sie aus der Analyse ermitteln könnte, in ihrem Zusammenwirken zur Initial-Explosion noch viel zu wenig erforscht ist. Der Wunsch war daher gerechtfertigt, zur Beurtheilung von Sprengkapseln eine andere Probirmethode, vielleicht ein Maass der normalen Schlagwirkung für verlässlich wirkende Sprengkapseln ausfindig zu machen und in diesem Maasse zugleich das Kriterium bei der Erprobung von Kapseln zu erblicken. Versuche haben diese Annahme bestätigt und praktisch gut verwerthbare Anhaltspunkte für die Erprobung von Sprengkapseln ergeben. Die Versuche hatten der Hauptsache nach zum Gegenstande, Sprengkapseln von verschiedenen Lieferungen und von verschiedenen Firmen erstlich bezüglich ihrer Eignung zur Einleitung der Explosion gefrornen Dynamits mit Hilfe der Schiesswoll-Nitroglycerin-Zündpatrone im direkten Wege zu erproben, um durch derartige Stichproben eine Kapselpartie von absoluter Verlässlichkeit und eine andere Partie von solcher Qualität zu finden, dass ein Theil der Kapseln noch entspricht, während ein anderer Theil der Partie die Explosion des Sprengmittels entweder nicht oder nur unvollkommen einleitet. Ferner sollten die so charakterisirten Kapselpartien von erwiesenermaassen verschiedener Güte bezüglich ihrer Schlagwirkung gegen Schwarzblech von entsprechender Stärke geprüft werden, um zu constatiren, ob die Abstufungen in dieser Schlagwirkung gegenüber gefrornem Sprengmittel gleichen Schritt halten, ob sonach die Schlagwirkung gegen Blech als ein Kriterium der Güte von Sprengkapseln angesehen werden kann.

Bezüglich der höchst interessanten Resultate dieser Versuche muss auf die Originalarbeit verwiesen werden.

E. Erprobung der mit Sprengkapseln adjustirten elektrischen Minenzünder. Hierbei hatte man im Sinne nicht nur die Ueberzeugung zu gewinnen, dass die Zünder überhaupt unter der Einwirkung des zugehörigen Apparates in allen praktisch vorkommenden Fällen zur Detonation gelangen, sondern auch, dass diese Detonation einen hinlänglich kräftigen Initial-Impuls hervorbringe, um gefrornes Dynamit zur Explosion zu bringen. Die Versuche wurden demgemäss ausgeführt und führten zu befriedigenden Resultaten.

F. Erprobung der Zündpatronen. Wo der Initial-Impuls zur Detonirung gefrorner Nitroglycerin-Pulver nicht direkt durch besonders starke Sprengkapseln, sondern durch die Wirkung einer eigenen, aus empfindlichen, kräftig wirkenden, brisanten Explosivstoffen construirten songenannten „Zündpatrone" ertheilt werden soll, erscheint es nach allem Vorerwähnten nothwendig, bei Uebernahme solcher Zündpatronen sich durch ähnliche Schlagproben die Gewissheit zu verschaffen, dass die Zündpatrone bei ihrer Explosion thatsächlich einen genügenden Effekt hervorbringt. Die bezüglichen Experimente haben ergeben, dass eine zur Einleitung der Explosion gefrornen Kieselguhr-Dynamits geeignete Zündpatrone von Schiesswoll-Dynamit steierisches Eisenblech bester Qualität von 3,6 Millim. Dicke scharf durchschlägt, wenn diese in dem Original-Weissblechbüchschen befindliche Patrone auf eine beiderseits auf etwa 2 Centim. aufliegende, 16 Centim. im Quadrat messende Tafel dieses Bleches über deren Mittelpunkte aufgestellt, befestigt und durch eine erprobte Sprengkapsel explodirt wird. —

H. Josten[1]) (in Barmen) beschreibt die Fabrikation der Zündhütchen (nach dem vollständigen Erscheinen der Arbeit werden wir im nächsten Jahresberichte einen gedrängten Auszug aus der sehr beachtenswerthen Veröffentlichung bringen. d. Redakt.)[2]).

Lacy[3]) construirte einen Feuerlöschapparat, der in gewisser Hinsicht sich den Extincteuren anschliesst.

Die Torpedo's von denen im Jahresbericht früher[4]) wiederholt gesprochen wurde, haben durch die mit ihnen erzielten Erfolge im gegenwärtigen russisch-türkischen Kriege eine ungeahnte Wichtigkeit erlangt, so dass die in der deutschen Marine in Kiel mit dem Whitehead'schen Fischtorpedo angestellten Versuche von grossem Interesse sind. Dieser Torpedo besteht aus einem 6 Meter langen, cigarrenförmigen eisernen Körper, welcher in seinem vorderen kegelförmigen Theile die Spreng-

1) H. Josten, Dingl. Journ. CCXXV p. 335.

2) Aeltere Literatur über diesen Gegenstand: G. Werther, Die unorganische Chemie, Zweite Abtheilung: Zur Artillerie- und Ingenieur-Technik gehörige Gegenstände, Berlin 1852 p. 173; v. Sauer, Grundriss der Waffenlehre, München 1866 p. 236.

3) Lacy, Iron 1876 Septbr. p. 232; Dingl. Journ. CCXXII p. 300.

4) Vergl. Jahresbericht 1870 p. 220; 1871 p. 306, 321; 1872 p. 303.

ladung, komprimirte Schiesswolle, nebst Zündvorrichtung, in seinem mittleren cylindrischen Theile den treibenden Motor, komprimirte Luft (80—90 Atmosphären), und in seinem hinteren kegelförmigen Theile die maschinellen Vorrichtungen zur Fortbewegung und Steuerung enthält. Durch komprimirte Luft wird der Torpedo aus einem unter dem Wasserspiegel im vorderen und hinteren Theile eines Schiffes angebrachten Rohre (Lanzirrohr), durch welches die Schussrichtung angegeben wird, ausgestossen; wiederum durch komprimirte Luft, welche im Innern des Torpedokörpers enthalten ist und auf eine Schiffsschraube desselben wirkt, wird der Torpedo nach dem Abfeuern in selbstthätige Wirkung versetzt und bewegt sich dann mit einer bedeutenden Geschwindigkeit (18 bis 20 Knoten) unter Wasser vorwärts. Die Geschossbahn eines derartigen unterseeischen Projektils, eine leicht gekrümmte Kurve darstellend, muss bei jedem Torpedo, ähnlich wie die Flugbahn der Artilleriegeschosse, vorher bestimmt werden. Gegenwärtig sind zwei Arten von Fischtorpedos im Gebrauche; bei der einen Art wird der Torpedo unter Wasser aus den erwähnten Lanzirapparaten abgefeuert; bei der anderen Art schiesst man den Torpedo vermittelst komprimirter Luft vom Decke eines Schiffes, aus einer sogenannten Torpedokanone (Decklanzirapparat), in das Wasser hinein, dem anzugreifenden Objekte entgegen. Bei beiden Arten behält der abgefeuerte Torpedo durch äusserst geistreiche mechanische Kombinationen, trotz Wasserströmungen und Wellenschlag, sowohl die ihm vor dem Abfeuern gegebene Wassertiefe, wie auch die durch die Lanzirapparate vorher bestimmte Richtung.

Auf oben erwähnte Schiessversuche zurückkehrend, so wurde zunächst von dem an der Düsternbroocker Werft festliegenden Torpedodampfer Zieten mit (nicht geladenen) Torpedos geschossen. Als Angriffsobjekt war eine unterseeische Scheibe aufgestellt worden, welche aus einem langen, schmalen, hölzernen Floss hergestellt war und 2300 Fuss vom Zieten aus entfernt verankert lag. Die Versuche fielen zur grössten Zufriedenheit der anwesenden Sachverständigen aus, indem die abgeschossenen Torpedos sämmtlich die Scheibe trafen, was einmal an der Richtung der aus dem Torpedo an die Wasseroberfläche aufsteigenden Luftblase der auf die Schraube wirkenden komprimirten Luft sich deutlich erkennen lässt, das andere Mal von der Scheibe aus signalisirt wurde. Hierauf wurden diese Versuche eingestellt, der Zieten dampfte nach Friedrichsort hinaus, wo auf dem Kanonenboot Scorpion, welches mit einer besonderen Art von Lanzirapparaten versehen ist, ein anderweitiger Versuch, welcher die militärischen Kreise gegenwärtig hoch interessirt, ausgeführt wurde. Es handelte sich nämlich darum, die neue Waffe, ohne den Schutz von Küsten-Artillerie in Anspruch nehmen zu müssen, zur direkten selbstständigen Vertheidigung von engen Hafeneinfahrten zu verwenden. Auch diese Schiessversuche, welche gleichfalls nach einer schwimmenden Scheibe ausgeführt wurden, fielen in jeder Beziehung zu Gunsten der neuen Waffe aus und bewiesen, dass dem Fischtorpedo in kommenden Seekriegen eine bedeutende Rolle bei der

Vertheidigung blossgestellter, nicht geschützter Küstenpunkte zufallen wird. Nach Beendigung dieser Uebungen ging der Zieten in den Binnenhafen zurück, woselbst weitere Schiessversuche mit eingelegten Gefechtsmomenten vorgenommen wurden, bei welchen der Fischtorpedo gefechtsmässig als Offensivwaffe vom Schiffe aus angewandt wurde. Zu dem Zwecke war in der Holtenauer Bucht eine schwimmende Scheibe aufgestellt worden, welche einen Theil der Breitseite einer kleinen Korvette darstellen sollte. Dem Zieten fiel nun die Aufgabe zu, die Korvette unter Volldampf mit Torpedos anzugreifen. Zu diesem Zwecke beschoss derselbe in voller Fahrt vom Bug und Heck aus unter harten Wendungen die Korvette mit Torpedos aus den Unterwasser-Lanzirapparaten. Von vier abgefeuerten Schüssen gingen zwei mitten durch die Scheibe, was für den Fall eines wirklichen Gefechts mit der vollständigen Vernichtung der Korvette gleichbedeutend gewesen wäre. Zum Schluss der Versuche wurden dann noch einige Uebungen mit der sogenannten Torpedokanone abgehalten. Dieselbe besteht aus einem Lanzirrohr, das auf einer laffetenähnlichen Vorrichtung, welche die komprimirte Luft zum Ausstossen des Torpedos aus dem Lanzirrohr in sich enthält, auf dem Verdeck oder in der Batterie eines Schiffes leicht aufzustellen ist. Sie hat die Bestimmung, eine kleinere, mit Verbesserungen versehene Art von Fischtorpedos abzuschiessen. Aus der Torpedokanone in das Wasser, dem feindlichen Ziel entgegen hineingeschossen, stellt sich der Torpedo in kurzer Zeit auf die ihm vorher gegebene Wassertiefe ein und bewegt sich nun mit einer Geschwindigkeit von 18—20 Knoten dem feindlichen Objekt entgegen. Durch diese neue geniale Lanzirvorrichtung beabsichtigt man, die Unterwasser-Lanzirapparate künftighin entbehrlich zu machen. Obschon die Erfahrungen mit diesem neuen Apparat sich noch im ersten Versuchsstadium befinden, da die Lanzireinrichtungen erst vor kurzer Zeit eingetroffen waren, so liessen doch die schon jetzt erzielten Erfolge die Tragweite dieser neuen praktischen Verwendungsart nicht verkennen und es wird von Kennern dieser in der That originellen Lanzirmethode eine bedeutende Zukunft vorausgesagt. Hiermit hatten die Schiessversuche ihren Abschluss gefunden. P. Champion und H. Pellet[1]) beschreiben einen neuen Zünder für automatische Torpedo's und A. Basarow[2]) (in Kiew) einen lehrreichen Vorlesungsversuch über Torpedo's.

Literatur.

1) Die Sprengtechnik im Dienste der Land-, Forst- und Gartenwirthschaft nebst einem Anhange über Sprengungen bei industriellen Arbeiten. Kurze Anleitung für

---

1) P. Champion und H. Pellet, Monit. scientif. 1877 Nr. 424 p. 408.
2) A. Basarow, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 25.

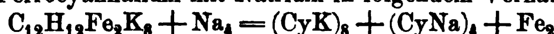
praktische Ausführungen von Julius Mahler. Mit 23 in den Text eingedruckten Abbildungen. Wien 1877. Faesy und Frick.

Die Verwendung der Erdminen für Zwecke der Agricultur ist ein neuer Zweig der Sprengtechnik und verdient die vollste Beachtung seitens der Fachkreise. In der vorliegenden Abhandlung werden die Grundsätze aufgestellt, nach denen die Minenanlagen behuf Lockerung schwierigen Untergrundes auf beträchtliche Tiefe zur Förderung des Pflanzenwachsthums zu geschehen haben, ferner die dabei zum Gebrauche gelangenden Werkzeuge bezeichnet und beschrieben, die Spreng- und Zündmittel beleuchtet und einige zur Richtschnur dienende praktische Beispiele angeführt. Die vorliegende Schrift zeigt, wie mittelst Sprengarbeit bei Anwendung von Dynamit und elektrischer Zündung gänzlich unproduktiver Boden urbar gemacht, wenig guter Boden verbessert, Bodenlockerung oder Zerklüftung auf Tiefen, in die kein Ackergeräth reicht, ausgeführt werden und rasche und billige Beseitigung von Wurzelstöcken aus dem Boden stattfinden kann. Als Anhang ist Einiges über besondere Sprengungsarbeiten, die an den Landwirth herantreten können, als Steinbruchsbetrieb und Demolirung alter Bruchsteinmauerung beigefügt.

2) Walter N. Hill (Chemist at the U. S. Torpedo Station), Notes on Certain Explosive Agents. Boston 1876. J. Allyn.

Cyankalium, Blutlaugensalz und Berlinerblau.

E. Erlenmeyer[1]) empfiehlt folgende einfache (aber nicht billige) Darstellung von Cyanalkalimetall. Man schmilzt entwässertes Ferrocyankalium mit Natrium in folgendem Verhältniss:



$$C_{12}H_{12}Fe_2K_8 + Na_4 = (CyK)_8 + (CyNa)_4 + Fe_2$$

Man erhält eine farblose, leichtflüssige Schmelze, die man fast vollständig von dem ausgeschiedenen Eisen abgiessen kann. Es enthält im Mittel 40 Proc. Cyan. (Zu technischen Zwecken ist wol das 1852[2]) empfohlene Präparat, durch Zusammenschmelzen von 8 Theilen trocknem Ferrocyankalium, 2 Theilen Natriumcarbonat und 0,5 Theilen Holzkohlenpulver erhalten, vorzuziehen. R. Wr.)

Bei seinen Arbeiten über die Anwendbarkeit des Broms in der chemischen Technologie und Hydrometallurgie[3]) stellte Rud. Wagner[4]) auch Versuche an über die Verwendung des Broms in der Bereitung von Berlinerblau. Er erhielt gute Resultate nach folgenden *vier* Modifikationen.

a) Fällen einer Lösung von Ferrosulfat mit Ferrocyankalium und Anbläuen des weissen Niederschlages durch Brom;

b) Mischen von Ferrosulfatlösung mit Brom und Fällen mit Ferrocyankalium. Der Niederschlag ist sofort Berlinerblau;

---

1) E. Erlenmeyer, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1876 p. 1840; Dingl. Journ. CCXXIV p. 111.
2) Dingl. Journ. (1852) CXXIV p. 446.
3) Jahresbericht 1876 p. 17, 160, 277.
4) Eingelaufen den 18. Juni 1877.

c) Fällen von Ferrosulfat mit Ferridcyankaliumlösung (letztere unmittelbar vor der Anwendung durch Versetzen einer Lösung von Ferrocyankalium mit der erforderlichen Menge Brom erhalten);

d) Eisenbromürlösung mit Ferridcyankaliumlösung (ebenfalls aus Ferrocyankalium und Brom dargestellt) gefällt. In diesem Falle sind die von dem Niederschlage getrennten Laugen sofort auf Bromkalium verarbeitbar.

In allen übrigen Fällen ist die Regeneration des Broms aus den rückständigen Flüssigkeiten oder die Darstellung technisch verwendbarer Bromsalze ins Auge zu fassen.

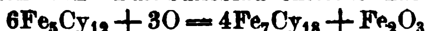
Zd. Hans Skraup[1]) lieferte Beiträge zur Kenntniss der Eisencyanverbindungen. Gewöhnlich nimmt man als Hauptbestandtheil des Berlinerblau die Verbindung Fe_7Cy_{18} an, welche durch Einwirkung von Ferridsalz auf Ferrocyankalium nach der Gleichung:

$$3(Fe_2Cy_{12}K_8) + 4Fe_2Cl_6 = 3\,(Fe_2Cy_{12})4\overset{VI}{Fe} + 24KCl$$

sich bildet. Schorlemmer dagegen gibt dem Berlinerblau die Formel Fe_5Cy_{12} und erklärt diese Entstehung durch die Gleichung:

$$Fe_2Cy_{12}K_8 + \overset{VI}{Fe_2}Cl_6 + FeCl_2 = Fe_2Cy_{12}Fe\overset{VI}{Fe} + 8KCl,$$

mithin durch Annahme gleichzeitiger Einwirkung von Ferro- und Ferridsalz auf Ferrocyankalium. Nach Schorlemmer wäre ein solches Berlinerblau auch identisch mit Turnbullsblau, welches in der Regel als Ferridcyanderivat, als $\overset{VI}{Fe_2}Cy_{12}Fe_3$ betrachtet wurde. Der Verf. wies nun nach, dass lösliches Berlinerblau aus Ferrocyankalium und Eisenchlorid, und solches aus Ferridcyankalium und Eisenvitriol dargestellt, identisch seien; die Analyse führte in beiden Fällen zu der Formel $Fe_4Cy_{12}K_2 + 3^1/_2H_2O$. Es wurde ferner gezeigt, dass Berlinerblau und Turnbullsblau nach der Formel Fe_5Cy_{12} zusammengesetzt und identisch seien. Werden die löslichen Berlinerblaue mit Ferridsalz versetzt, so fällt ein unlöslicher blauer Niederschlag Fe_7Cy_{18} heraus. Ob bei der Berlinerblaubereitung Turnbullsblau (Fe_5Cy_{12}) oder der Körper Fe_7Cy_{18} sich bildet, ist abhängig von der Menge des Oxydationsmittels (Luft, Salpetersäure etc.). Treffen Blutlaugensalz, Eisenvitriol und Sauerstoff in dem Mengenverhältniss von $Fe_2Cy_{12}K_8 + 3FeCl_2 + O$ zusammen, so bildet sich Turnbullsblau; ist dagegen das Verhältniss wie $3Fe_2Cy_{12}K_8 + 8FeO + O$, so entsteht Fe_7Cy_{18}, welcher Körper übrigens auch durch weitere Oxydation von Turnbullsblau entsteht nach der Gleichung



$$6Fe_5Cy_{12} + 3O = 4Fe_7Cy_{18} + Fe_2O_3$$

Das Nämliche, fährt der Verf. fort, gelte dort, wo, wie es gewöhnlich der Fall ist, der beim Zusammenbringen von Blutlaugensalz und Eisenvitriol sich bildende weisse Niederschlag, das Ferro-Ferrocyanid ($Fe_2Cy_{12}Fe_4 = Fe_6Cy_{12}$) erst oxydirt wird.

---

1) Zd. Hans Skraup, Annal. der Chemie 1877 CLXXXVI p. 371 (im kurzen Auszuge Chemic. News 1877 XXXV Nr. 914 p. 282).

Preisfrage.

Der Verein zur Beförderung des Gewerbfleisses hat für die Jahre 1877 und 1878 folgende Preisfrage gestellt:

Die silberne Denkmünze und 1000 Mark für Auffindung einer technisch durchführbaren, möglichst einfachen Methode, aus dem Rhodanammonium mittelst Kaliverbindungen Cyankalium, sowie Cyaneisenkalium (Blutlaugensalz) zu gewinnen.

Bariumpräparate.

Das zur Reinigung des Kesselspeisewassers dienende und von E. de Haën in Hannover bezogene Chlorbarium hatte nach Ferd. Fischer[1]) (in Hannover) folgende Zusammensetzung:

Chlorbarium	82,18
Chlorcalcium	0,39
Chlormagnesium	Spur
Unlöslich	0,48
Wasser	15,71
Chlorkalien und Verlust	1,24
	100,00

Wie Seite 377 bereits angegeben, will Vincent[2]) das durch Reduktion des Schwerspathes mit Kohlenoxydgas erhaltene Schwefelbarium zur Darstellung von Schwefelkalium, Potasche und Sulfocarbonaten verwenden.

Borsäure und Borate.

E. Durand[3]) (in Paris und jahrelang mit der Ausbeutung von Borax in Californien beschäftigt) bringt eine ausführliche Beschreibung des Vorkommens und der Gewinnung von Borax in Californien und Nevada[4]). Indem wir auf die lehrreiche Abhandlung verweisen, führen wir daraus an, dass die beiden genannten Staaten gegenwärtig 200 Tonnen Borax per Monat produciren. Der Verf. macht hierbei mit Recht auf die Verwendbarkeit des Ulexit's anstatt des Borax in vielen Fällen aufmerksam, so beim Schweissen des Eisens (eine in den Vereinigten Staaten bereits eingeführte Anwendung) und als Fluss beim Schmelzen und Giessen der Metalle. Die Darstellung der

1) Ferd. Fischer, Dingl. Journ. CCXXVI p. 94.
2) Vincent, Compt. rend. LXXXIV p. 701; Monit. scientif. 1877 Mai p. 551.
3) E. Durand, Bullet. de la soc. d'encouragement 1877 Avril p. 11; Août p. 445; Monit. scientif. 1877 Mai p. 540; Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVIII Nr. 4 et 5 p. 227.
4) Vergl. Jahresbericht 1870 p. 236; 1875 p. 560.

Borsäure an Ort und Stelle, wobei man aus Mangel an Schwefelsäure zur Holzessigsäure und zur schwefligen Säure greifen musste, gab wenig befriedigende Resultate.

J. Emerson-Reynolds[1]) beschrieb den Franklandit, ein neues Borat. Dieses Mineral stammt aus der Provinz Tarapaca (Peru) und enthält dieselben Bestandtheile wie der schon früher bekannt gewordene Ulexit, nämlich Natrium, Calcium, Bor, Sauerstoff und Wasser, ist aber reicher an Alkali als letzterer. Die aus der Analyse berechnete Formel, zusammengestellt mit der des Ulexits, ist folgende:
Ulexit: $[2(NaBO_2) + H_3BO_3] + 2[Ca(PO_2)_2 + 2H_3BO_3] + 8H_2O$,
Franklandit: $[2NaBO_2 + 2NaBO] + 2[Ca(BO_2)_2 + 2H_3BO_3] + 9H_2O$.

Gegen die in der vorstehenden Notiz gegebene Zusammenstellung beider Mineralien spricht sich How[2]) insofern aus, als er die Formel des Ulexits für ungenau erklärt. Die Verschiedenheit beider bestehe nicht darin, dass für 1 Mol. Na_2O im Ulexit 3 Mol. Wasser im Franklandit enthalten sind, sondern vielmehr darin, dass der letztere vom ersteren sich durch ein Plus von 1 Mol. Natriummetaborat Na_2O,B_2O_2 unterscheidet.

Aluminiumpräparate.

Alex. Naumann[3]) stellte Versuche an über die Zersetzung von geschmolzenem krystallisirtem Kalialaun bei 100° in zugeschmolzenen Glasröhren. Die (näher beschriebenen) Versuche des Verf.'s ergeben, dass krystallisirter Kalialaun in einem verschlossenen Gefässe bei 100° nach dem Schmelzen sich allmälig dissociirt, indem er zunächst nach und nach Krystallwasser abgibt unter Ausscheidung der wahrscheinlich wasserfreien Verbindung in fester Form, wie bereits vor einigen Jahren von dem Verf. gelegentlich mitgetheilt wurde, und dass sodann in dem flüssigen Theile unter Einwirkung des frei gewordenen Wassers sich auch eine basische Verbindung von Thonerde, Kali, Schwefelsäure und Wasser abscheidet, entsprechend den über Zersetzung von Kalialaunlösungen bei 100° bereits mitgetheilten Untersuchungsergebnissen[4]).

Auf ein Verfahren zur Darstellung von Aetzalkalien und Thonerdepräparaten bezieht sich eine von Gustav Löwig[5]) zu Dresden und Friedrich Löwig zu Goldschmieden angemeldetes deutsches Patent (Nr. 147). In eine warme concentrirte wässerige Lösung von Thonerde-Kali oder Natron trägt man so lange einen Brei von Calcium-, Barium-, Strontium- oder Magnesiumhydrat, bis die Flüssigkeit ätzend

1) J. Emerson-Reynolds, Philos. Magazine (5) III p. 284; Chemic. News 1877 XXXV Nr. 918 p. 213.
2) How, Chemic. News 1877 XXXV Nr. 911 p. 189.
3) Alex. Naumann, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 456; Chem. Centralbl. 1877 p. 322.
4) Jahresbericht 1876 p. 532.
5) Nach der Deutschen Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1877 Nr. 42 p. 331.

reagirt und sämmtliche Thonerde ausgefallen ist; man erhält dann eine Auflösung von Aetzkali oder Natron, während eine Verbindung von 1 Mol. Thonerde auf 3 Mol. Kalk ($Al_2O_3 + (CaO)_3$) resp. Barium-, Strontium- oder Magnesiumoxyd als vollkommen unlöslich abgeschieden wird. Die Trennung der Lösung vom Niederschlage wird auf mechanischem Wege ausgeführt. Die Lösung des kaustischen Kalis oder Natrons wird entweder als festes Hydrat oder als Flüssigkeit in den Handel gebracht. Der gut ausgewaschene Niederschlag des Thonerde-Kalis, -Baryts, -Strontiums oder -Magnesiums wird in 2 gleiche Theile getheilt. Hierauf der eine in Salzsäure gelöst und der andere mit Wasser zu einem Brei angerührt, allmälig in die salzsaure Lösung des ersten eingetragen, bis eine abfiltrirte Probe nur noch kleine Mengen von Thonerde in der Lösung zeigt. Unter Bildung von Chlor-Calcium, -Barium, -Strontium oder -Magnesium scheidet sich eine Modifikation von Thonerdehydrat aus, welche sich sehr gut zum Entfärben, besonders der Zuckersäfte, eignet und leicht löslich in Essigsäure ist. —

P. und J. M. Spence[1]) liessen sich (für England) die Darstellung von schwefelsaurer Thonerde aus Bauxit und verdünnter Schwefelsäure patentiren. J. H. Johnson[2]) (in London) nahm (in England) für *La Société financière* in Paris ein Patent auf eine Verbesserung in der Alaungewinnung, darin bestehend, dass man den calcinirten Alaunstein, anstatt mit Wasser, mit verdünnter Schwefelsäure auszieht.

Ducla[3]) bespricht die Darstellung reiner Thonerdesalze im Grossen. Das Aluminiumsulfat des Handels enthält meist Eisensulfat, welches seine Anwendung in vieler Hinsicht beeinträchtigt; ausserdem enthält es auch immer überschüssige Säure, welche in vielen Fällen nachtheilig wirkt. Der Verf. schlägt nun in den Fällen, wo weder reine Thonerde noch Bauxit vorkommt, sondern wo man als Rohmaterial gewöhnlichen Thon verwendet, folgendes Verfahren vor. Das gewöhnliche Aluminiumsulfat wird gelöst und die Lösung mit einem Gemenge aus Kalkmilch und kohlensaurem Kalk gefällt. Die Zersetzung tritt augenblicklich und bei gewöhnlicher Temperatur ein und erstreckt sich sowohl auf das Aluminium- als auch auf das Eisensalz. Es entsteht unter Kohlensäureentwickelung schwefelsaurer Kalk, Thonerdehydrat und Eisenoxydhydrat. Um das Thonerdehydrat von den übrigen Substanzen zu trennen, setzt man eine Lösung von kaustischem Natron hinzu, welche lösliches Natriumaluminat bildet. Dieses wird durch Decantation getrennt. Man leitet einen Strom von Kohlensäure ein, welche kohlensaures Natrium bildet und Thonerde niederschlägt. Durch De-

---

1) P. und J. M. Spence, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 225.

2) J. H. Johnson, ibid. p. 219.

3) Ducla, Compt. rend. LXXXIV p. 949; Monit. scientif. 1877 Juin p. 598; Chemic. News 1877 XXXV Nr. 914 p. 231; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 1172; Chem. Centralbl. 1877 p. 426.

cantation wird ersteres getrennt und die Lösung mit Kalkmilch versetzt, wodurch wiederum eine Lösung von kaustischem Natron entsteht, welche von Neuem zur Trennung des Thonerde- und Eisenoxydhydrates und Calciumsulfates benutzt wird. Man erhält also auf diese Weise reines Thonerdehydrat ohne Aufwand von Natron, weil dasselbe immer wieder regenerirt wird. Der einzige Aufwand besteht darin, dass die Schwefelsäure des Aluminiumsulfates in das Calciumsulfat übergeht. Allein wenn man letzteres mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak mischt, so erhält man Ammoniumsulfat und Calciumcarbonat. Man kann daher das Calciumsulfat für die Fabrikation von Ammoniumsulfat benutzen, wo es dieselben Dienste leistet wie Schwefelsäure. Hiernach kann man überall ohne grosse Kosten reines Thonerdehydrat aus dem unreinen Produkte gewinnen, welches man durch Einwirkung von Schwefelsäure auf gewöhlichen Thon erhält. Dieses reine Thonerdehydrat kann zur Fabrikation von reinem eisenfreien Aluminiumsulfat und ebenso zur Darstellung von Aluminiumacetat dienen. Letzteres werde, sagt der Verf., jedenfalls billiger zu stehen kommen als das reine Acetat, welches man durch Zersetzung von essigsaurem Blei erhält, da man in letzterem Falle den vollen Werth der Bleiglätte, welche zur Darstellung des essigsauren Bleies gedient hatte, verliert, indem es sich in Bleisulfat umwandelte. In der nämlichen Weise kann man auch Natriumaluminat gewinnen. (Für den Fabrikbetrieb ist für Deutschland wenigstens vorstehende Methode kaum anwendbar. Weit empfehlenswerther ist A. de Laminne's Reinigungsverfahren,[1]) welches sich darauf gründet, dass Thonerde in der Wärme das Eisenoxyd aus Ferrisulfat zu fällen vermag: $Fe_2(SO_4)_3 + Al_2O_3 = Al_2(SO_4)_3 + Fe_2O_3$. d. Red.)

Ultramarin.

Die Arbeiten über Ultramarin von Jul. Philipp[2]) sind fortgesetzt worden[3]). Handelte der *erste* Theil der Arbeiten hauptsächlich von dem Verhältnisse des grünen Ultramarins zum blauen, so beschäftigte sich der Verf. in dem *zweiten* Theile seiner Untersuchungen mit dem Studium der Einwirkung der Lösungen der Metallsalze auf Ultramarin. Die Veränderungen, die das Ultramarin bei den Behandlungen mit Zink-, Kupfer- und Silbersalzen erleidet, gestatten die Aufstellung folgender Fragen: 1) Existiren Ultramarine, welche an Stelle des Natriums andere Metalle enthalten, wie dies zuerst von Unger[4]) behauptet wurde?; 2) Ist das käufliche Ultramarin ein

1) Vergl. A. W. Hofmann's Bericht über die Wiener Weltausstellung, 1875 I p. 686.

2) Jahresbericht 1876 p. 536.

3) Jul. Philipp, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 1227 (im Auszuge Monit. scientif. 1877 Nr. 429 p. 906).

4) Vergl. Dingl. Journ. CCXII p. 224.

chemisches Individuum oder ein Gemenge von seiner Verbindung mit anderen Silicaten, eventuell: wie gross ist die Menge der letzteren? 3) Ist der Schwefel an Na, Al oder Si gebunden, eventuell lässt sich durch chemische Umsetzungen, die durch W. Stein aus physikalischen Gründen aufgestellte Hypothese, dass das Ultramarin wesentlich ein Gemenge von Schwefelaluminium mit beigemengten weissen Silicaten sei, beweisen oder widerlegen? Zur Beantwortung der ersten beiden Fragen liefern des Verf.'s bisherige Versuche, seiner Meinung nach, bereits genügendes Material.

In seiner früheren Publikation[1]) hat der Verf. die qualitativen Reaktionen, welche bei der Einwirkung einiger Metallsalz-Lösungen auf Ultramarin stattfinden, beschrieben. Das Studium der quantitativen Vorgänge zeigte alsbald ins Auge fallende Unterschiede in dem Verhalten insbesondere des Silbernitrats und Zinksulfats gegen Ultramarin. Bei der Einwirkung des Silbernitrats wird fast die ganze Menge des Natriums, sowie eine kleine Menge Aluminium durch Silber ersetzt; es findet nur eine geringe, vielleicht durch die hygroskopische Eigenschaft des Produkts oder eine unwesentliche Neben-Reaktion bedingte Wasser-Aufnahme statt; aus der gebildeten schmutzig gelbgrünen Masse wird endlich durch Ammoniak kein Silberoxyd, durch Kali in der Kälte nur eine geringe Menge Thonerde ausgezogen. Anders verhält sich das Zinksulfat gegen Ultramarin. Nach den hierüber in der oben citirten Abhandlung gemachten Mittheilungen, welche Verf. später durch mehrfach angestellte Versuche bestätigt fand, wird, während das Ultramarin die Farbe kaum verändert, nur etwa die Hälfte des Natriums durch Zink ersetzt; das Produkt enthält bedeutende Mengen Wasser, und es werden aus demselben durch Kali sehr viel Zinkhydroxyd (unter Umständen fast die ganze Menge), ferner ziemlich viel Kieselsäure und etwas Thonerde ausgezogen. Der Kupfervitriol scheint in seinem Verhalten in der Mitte zwischen dem Zinksulfat und Silbernitrat zu stehen; es wird mehr Natrium als durch Zinkvitriol ausgezogen; jedoch scheint nicht die ganze Menge des vorhandenen Natriums durch Kupfer ersetzt zu werden. Die vorliegenden Versuche sind jedoch noch zu unvollständig, um bestimmtere Mittheilungen gerechtfertigt erscheinen zu lassen. Die Erklärung für das divergirende Verhalten des Zink- und Silbersalzes war unschwer zu finden. Bereits früher[2]) hat der Verf.

1) Annal. der Chemie CLXXXIV p. 55 (in dieser Abhandlung p. 132—162 sind auch die Versuche des Verf.'s aus der *ersten* Abtheilung seiner Arbeit *in extenso* niedergelegt).

2) Verf. bemerkt hierbei, dass alle diese Versuche mit dem Ultramarin von Marienberg ausgeführt worden sind. Es ist diese Bemerkung nothwendig, weil die Ultramarine aus verschiedenen Fabriken gegen Reagentien verschiedene Widerstandsfähigkeit zeigen; während einige derselben durch Kochen mit Silbernitratlösung fast gar nicht oder nur nach längerer Einwirkung angegriffen werden, wird das überhaupt sehr reaktionsfähige Marienberger Ultramarin beim Sieden verhältnissmässig leicht zersetzt; es sind hierauf zum grossen Theil die abweichenden Angaben verschiedener Autoren zurückzuführen.

darauf hingewiesen, dass der fast vollständige Ersatz des Natriums durch Silber, das Verhalten des Produkts gegen Säuren und verschiedene andere Reagentien die von Unger[1]) zuerst aufgestellte Ansicht, dass man es hier mit einem Silber-Ultramarin zu thun habe, bestätigen. Weiteren Aufschluss über die Natur dieses Silber-Ultramarins verschaffte jedoch das Studium des bei der Einwirkung des Zinkvitriols entstehenden Produktes. Zahlreiche Analysen zeigten, dass die Einwirkung letzteren Salzes stets nur bis zu einer bestimmten, bei verschiedenen Versuchen nur wenig differirenden Grenze stattfindet. Namentlich bei Anwendung concentrirterer Zinklösungen und lange fortgesetztem Kochen werden zwar etwas grössere Mengen Zink aufgenommen, doch ist der Unterschied so gering, dass die Richtigkeit des erwähnten Satzes ausser Zweifel steht. Erhitzt man blaues Ultramarin im zugeschmolzenen Rohr mit Zinksulfat-Lösung auf 160—170°, so wird es vollständig weiss und zersetzt; es war daher noch zu untersuchen, ob nicht durch sehr lange fortgesetzte Einwirkung der siedenden Lösung eine ähnliche weitgehende Zersetzung stattfindet. Dieselbe Menge Ultramarin wurde deshalb wiederholt, jedesmal während mehrerer Stunden, mit Zinksulfat-Lösung gekocht und das nach jedesmaligem Kochen entstandene Produkt analysirt. Es zeigte sich allerdings, dass selbst nach zweimaliger Wiederholung der Operation stets noch eine kleine Menge Natrium (circa 1 bis 1,5 Proc.) ausgezogen wurde, während die Farbe des Produkts schliesslich etwas heller wurde, so dass eine vollständig scharfe Grenze für die Einwirkung des Zinksulfats nicht zu erreichen ist. Nichts desto weniger lassen diese Versuche keinen Zweifel darüber, dass der erste mit Leichtigkeit vor sich gehende Angriff, bei welchem sofort bedeutende Mengen von Natrium austreten und die Farbe des Produkts sich nicht ändert, wesentlich anderer Natur sein muss, als die späteren, bei welchen nur geringe Mengen von Natrium austreten und die Farbe etwas modificirt wird.

Sieht man zunächst von der zweiten secundären Einwirkung des Zinksulfats ab, so rechtfertigen die beobachteten Thatsachen (Ersatz einer begrenzten Menge Natriums durch Zink, unveränderte Farbe des Produkts und Verhalten desselben gegen Kali) den Schluss, dass bei der Einwirkung der Zinksulfat-Lösung auf Ultramarin wesentlich nur die dem Ultramarin beigemengten Silicate (der Hauptsache nach wohl Natrium-Silicat) zersetzt werden, während das Ultramarin als solches dem Angriffe widersteht. Die erwähnte secundäre Einwirkung des Zinksulfats dürfte darauf zurückzuführen sein, dass namentlich bei Anwendung concentrirter Lösungen (wahrscheinlich in Folge der erhöhten Temperatur) in der That auch eine kleine Menge Ultramarin zersetzt wird. Es wird dies dadurch bestätigt, dass in derartigen Produkten eine entsprechende Menge Zink nicht durch Kali ausziehbar, wahrscheinlich in Form von Schwefelzink vorhanden ist.

1) Vergl. Dingl. Journ. CCXII p. 232 und 242.

Das grüne Ultramarin verhält sich wie blaues; das Produkt ist blau in Folge der Einwirkung des Zinksulfats auf das dem grünen Ultramarin anhaftende Schwefelnatrium. Es ist jedoch weniger widerstandsfähig, als das blaue Ultramarin; die Farbe wird nach längerer Einwirkung heller und es wird eine etwas grössere Menge Natrium durch Zink ersetzt.

Es gelang nicht, aus dem zinkhaltigen Ultramarine durch Behandlung mit Kalklösung, welche die begleitenden Bestandtheile: Kieselsäure, Zinkhydroxyd und Thonerde auflöst, ein, wenn auch nur annähernd, reines Ultramarin zu erzielen; es wird bei diesen Versuchen stets eine dem aufgelösten Zinkhydroxyd entsprechende Menge Kali wieder aufgenommen. Die Annahme liegt nahe, dass das Zink in Form von Zinksilicat vorhanden war und dieses durch Behandlung mit Kali in Kaliumsilicat übergeht. Bekanntlich war es bisher nicht möglich, ein kaliumhaltiges Ultramarin darzustellen; die Angabe Unger's, dass aus dem Silber-Ultramarin durch Einwirkung von Kalisalzen ein Kalium-Ultramarin erhalten werde, hat der Verf. nicht bestätigen können. Der früher vorherrschenden Auffassung gemäss, dass das Ultramarin ein, nur nicht vollständig reines, chemisches Individuum sei, würde das durch Behandlung mit Kalilösung aus dem zinkhaltigen Ultramarin entstehende Produkt ein „Kalium-Natrium-Ultramarin“ (mit geringem, jedoch nur accessorischen Zinkgehalt) sein, ein Ultramarin, in dem die Hälfte des Natriums durch Kalium ersetzt ist. Nach der im Vorhergehenden entwickelten Ansicht und mit Rücksicht auf die Entstehungsweise muss jedoch angenommen werden, dass das Kalium nicht in die Constitution des eigentlichen Ultramarins, sondern nur in die beigemengten Silicate eingetreten ist.

Während somit der Versuch, aus dem zinkhaltigen Ultramarin durch Behandlung mit Kali die beigementen Silicate zu entfernen, keine günstigen Aussichten des Gelingens verspricht, besitzt das zinkhaltige Ultramarin doch andere Eigenschaften, welche es einer weiteren Untersuchung zugänglich machen. Dadurch, dass die Silicate, gleichsam die schützende Hülle des Ultramarins, zersetzt worden sind, ist dasselbe dem Angriffe von Reagentien viel leichter ausgesetzt. So wirkt unter Anderm salpetersaures Silber auf dasselbe schon in der Kälte unter Schwarzfärbung ein, so dass sowohl Zink, wie ein grosser Theil des noch vorhandenen Natriums durch Silber ersetzt werden; durch längeres Kochen mit Kali wird ziemlich viel Schwefel und Aluminium (nebst Kieselsäure), wobei die Farbe merklich heller wird, ausgezogen, während doch das ursprüngliche Ultramarin durch Kali bekanntlich gar nicht oder nur in unbedeutendem Maasse angegriffen wird. Das Studium derartiger Umsetzungen, welches besonders die Frage zu lösen geeignet erscheint, ob der Schwefel im Ultramarin als an Aluminium, Silicium oder Natrium gebunden zu betrachten ist, wird den Verf. in der nächsten Zeit beschäftigen. Das Verhalten des Zinksulfats gegen Ultramarin gibt nun auch weiteren Aufschluss über die Natur des bei der Einwirkung

von Silbernitrat entstehenden gelbgrünen Produkts. Während durch Zinksulfat nur die dem Ultramarin beigemengten Silicate angegriffen werden, das Ultramarin selbst unzersetzt bleibt, wirkt das Silbernitrat auf sämmtliche Gemengtheile des Ultramarins ein, und das Produkt ist aufzufassen als ein Gemenge von Silberultramarin und einem oder mehreren silberhaltigen Silicaten [1]). Die Anwesenheit der letzteren wird insbesondere durch das Verhalten zu Chlornatrium- und Schwefelnatrium-Lösung bestätigt; erstere erzeugt Chlorsilber, welches sich durch Ammoniak ausziehen lässt, letztere schwärzt das Produkt unter Bildung von Schwefelsilber. Durch besondere Versuche hat sich der Verf. ferner überzeugt, dass unter anderm gepulvertes Wasserglas durch Erhitzen mit Lösungen von Zink-, Kupfer- und Silber-Salzen leicht zersetzt wird. Es lag ursprünglich in des Verf.'s Absicht, auch das Gemenge von Silber-Ultramarin und Silber-Silicaten weiter, als dies bisher geschehen, zu untersuchen. Da jedoch K. Heumann die *Untersuchung des Silber-Ultramarins* (siehe unten) [2]), schon vor längerer Zeit begonnen, wieder aufgenommen hat, beabsichtigt er vorläufig nur noch das Verhalten desselben gegen Chlornatrium-Lösung in den Kreis seiner Untersuchung zu ziehen. Er behält sich vor das übrige analytische, insbesondere die Einwirkung des Zinkvitriols betreffende Beweismaterial in einer ausführlicheren Publikation zusammenzufassen und beschränkt sich für jetzt auf die Mittheilung der *Analysen des silberhaltigen Ultramarins*. Die Gewichtszunahme des bei 130° getrockneten Ultramarins nach der Behandlung mit salpetersaurem Silber betrug 51,61 Proc.; in Lösung gingen 0,86 Proc. Al und 13,56 Proc. Na (incl. K auf Na berechnet). Die Analyse der von verschiedenen Darstellungen (bei denen jedesmal blaues Ultramarin mehrere Stunden lang mit einer mässig concentrirten Silberlösung unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht wurde) herrührenden, im Exsiccator getrockneten Produkte ergab:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Si	10,76	—	—	—	—	11,69
Ag	43,69	44,08	—	—	—	43,82
Al	9,9	10,54	—	—	—	9,89
K	0,35	0,5	—	—	—	2,58 (K auf Na ber.)
Na	0,81	0,73	—	—	—	
H_2O durch Glühen bei Luftabschluss bestimmt	—	—	6,56	—	—	—
S (Gesammtmenge)	—	—	—	4,89	—	—
$S\gamma$	—	—	—	—	0,52	—

Nr. 1—5 beziehen sich auf dieselbe Substanz, Nr. 6 auf ein früher dargestelltes Produkt. In Nr. 1 und 6 wurde die Substanz mit Salpeter-

1) Nach einer Notiz Heumann's (Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 1345) wären die der reinen Ultramarinverbindung anhaftenden Stoffe keineswegs nur Silbersilicate.

2) Die Ergebnisse der früheren Arbeit Philipp's über das Verhalten der Silberultramarine finden sich Annal. der Chemie CLXXXIV p. 160.

säure (wobei die Kieselsäure noch Ag und Al zurückbehielt, welche besonders bestimmt wurden), in Nr. 2 mit Flusssäure und Schwefelsäure zur Trockniss verdampft. Sy ist diejenige Menge S, welche in Form von H_2SO_4 nach Behandlung der Masse mit Salzsäure in Lösung übergeht. Es zeigen diese Zahlen in sofern eine Abweichung von denjenigen, welche K. Heumann *(siehe unten)* publicirt hat, als der Silbergehalt niedriger, der Aluminiumgehalt dafür etwas höher gefunden worden ist.

K. Heumann[1]) beschäftigte sich gleichfalls (und zwar früher als Philipp) mit der Untersuchung des Silberultramarins. Nachdem Unger's Angabe vom Jahre 1874[2]) an die Oeffentlichkeit gelangt war, dass beim Digeriren von Ultramarinblau mit einer Lösung von Silbernitrat ein Ultramarin sich bilde, der an Stelle des Natriums Silber enthalte, prüfte Verf. jene Angabe und beobachtete die von Unger hervorgehobene Farbenveränderung. Nach längerer Digestion wurde wahrgenommen, dass das Produkt der Digestion ein Gemenge war eines dunkelgrünen Pulvers mit Silberflittern. Bei späteren Versuchen (die zum Theil von Fr. Mann ausgeführt wurden) ergab sich, dass aus dem grünen Pulver ein gleichartig erscheinender, aus intensiv *citronengelben*, *glashellen Körnern* bestehender Körper isolirt werden konnte, der bei weiterer Untersuchung als gelbes Silberultramarin sich erwies. Es ergab bei der Analyse:

	I.	II.	III.	IV.
Ag	—	48,08	47,89	47,96
Al	9,00	—	9,11	9,21
Na	1,15	—	1,17	0,89
S (Total) . .	—	4,68	—	—
S (als Sulfat) .	—	—	0,67	—
Si	—	—	10,46	10,46

Durch Säuren wird es unter Abscheidung von gallertartiger Kieselerde und Silbersulfuret zersetzt. Bei Anwendung von Salzsäure ist alles Silber als Chlorid und Sulfuret im Niederschlag vorhanden. Entwickelung von Schwefelwasserstoff ist dabei nicht zu bemerken, wohl aber ein schwacher Geruch nach schwefliger Säure. Grünes Ultramarin verhält sich gegen Silbernitrat analog. In einer späteren Mittheilung theilt der Verf.[3]) vorläufig mit, dass es ihm gelungen sei, durch Behandeln des gelben Silberultramarins mit Chlor-, Brom- und Jodalkalien auf trockenem wie auf nassem Wege Ultramarine darzustellen, welche Kalium, Natrium, Lithium etc. an Stelle des Silbers enthalten und eine blaue oder grüne Farbe besitzen.

1) K. Heumann, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 991.
2) Dingl. Journ. CCXII p. 232 und 242.
3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 1345.

W. Stein[1]) (in Dresden) hält in einer umfangreichen Arbeit seine frühere Angabe[2]) gegenüber Dollfuss und Goppelsröder[3]) aufrecht, dass das Ultramarinblau seine Farbe dem schwarzen Schwefelaluminium verdanke, dass Thonerdeultramarin eine ähnliche Mischung von Schwarz und Weiss sei wie Kobaltultramarin. Im Uebrigen sei auf die Abhandlung selbst verwiesen[4]).

Guimet[5]) liess sich die Bereitung von Selen- und Tellur-Ultramarin[6]) (in Frankreich) patentiren. (Eine Patentbeeinträchtigung ist in diesem Falle kaum zu befürchten. d. Red.)[7]).

Preis-Ausschreiben.

Der Verein deutscher Ultramarinfabrikanten schreibt hiermit einen Preis von fünfhundert Mark für eine Vorrichtung aus, welche in praktisch brauchbarer Weise das Auftreten von Staub beim Betriebe von Mahlgängen verhütet oder entstehenden Staub so beseitigt, dass alle Belästigungen durch denselben verhütet werden. Bewerbungen sind spätestens bis zum 1. April 1878 an den derzeitigen Vorsitzenden, Baron Waitz von Eschen zu Kassel, einzureichen, welcher in Gemeinschaft mit zwei Vereinsmitgliedern über die einlaufenden Bewerbungen zu entscheiden und den Preis zu vergeben hat.

Zinkpräparate.

H. Wedding[8]) beschrieb die Darstellung von Zinkweiss (neben Spiegeleisen) aus Franklinit zu Newark (in Pennsylvanien). Die zur Hütte gelieferten Erze enthalten 70 bis 80 Proc. reinen Franklinit, im Uebrigen hauptsächlich Kalkspath, Rothzinkerz und Zinksilicat. Die unterm Steinbrecher zerkleinten und zu Mehl gewalzten Franklinite wurden früher mit 50 Proc. Anthracit und zur Auflockerung mit Hohofenschlacke oder Kalkstein gemengt auf einem 2,1 Meter langen und 1 Meter breiten Rost mit Unterwind erhitzt[9]), von wo der entwickelte Zinkdampf in eine Oxydationskammer gelangte und das durch einen Sprühregen gereinigte Zinkweiss eine lange Reihe von Condensations-

1) W. Stein, Journ. f. prakt. Chemie 1877 XIV p. 387—397 (im kurzen Auszuge Dingl. Journ. CCXXIV p. 232; Chem. Centralbl. 1877 p. 146; Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVIII Nr. 1 p. 40).

2) Jahresbericht 1871 p. 327.

3) Jahresbericht 1875 p. 584.

4) Jul. Philipp (Annal. der Chemie CLXXXIV p. 139) hält die von W. Stein vertretenen Ansichten „wichtiger und mehr der Beachtung werth, als ihr bisher gezollt wurde".

5) Guimet, Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVII Nr. 10 p. 480.

6) Vergl. Jahresbericht 1876 p. 555.

7) Kuhlmann *fils* bringt in seinem *Rapport sur les produits chimiques à Philadelphie*, Paris 1877 p. 22 Notizen über die Darstellung von Selen- und Tellur-Ultramarin.

8) H. Wedding, Eisenhüttenwesen in den Vereinigten Staaten 1877 p. 24 (im Auszuge Berg- und hüttenm. Zeit. 1877 Nr. 26 p. 221).

9) Vergl. Jahresbericht 1863 p. 361.

Fig. 9.

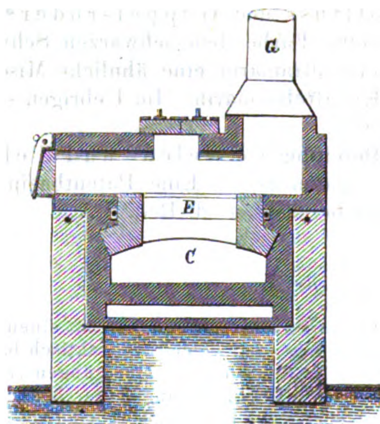


Fig. 10.

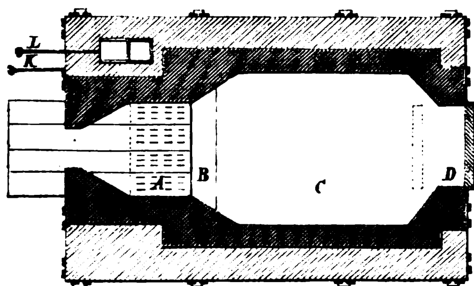
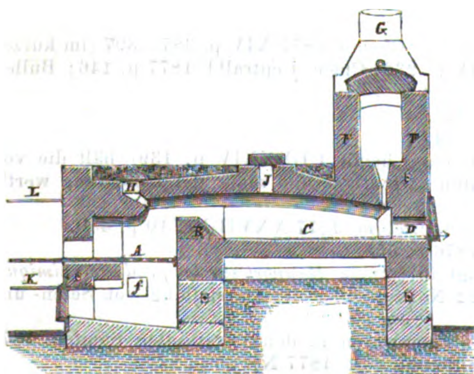


Fig. 11.



kammern passirte, von denen aus es in Zeugrohren gesammelt wurde.

Die neuerdings von Faber du Faur eingerichteten Flammofen (Fig. 9, 10 und 11) liefern bei gleichmässig bleibender Arbeit ein reines und besseres Produkt. Man schüttet die Beschickung durch die Oeffnung J auf den Herd *C*, breitet sie durch die Thür *D* aus, krählt um und regulirt den Zutritt des Unterwindes durch *f* unter den Rost *A* mittelst Schiebers *K*, während der Schieber *L* zur Regulirung der bei der Feuerbrücke eintretenden Oxydationsluft dient. Verbrennungsprodukte nebst im Ofen schon theilweise oxydirten Zinkdämpfen treten durch die Oeffnung *E* in den Fuchs *F* und aus diesem durch das Rohr *G* in die Oxydationskammer. Die rückständige gesinterte poröse Masse wird in 6,1 Meter hohen Oefen auf Spiegeleisen verschmolzen nach dem Beschicken mit Austerschalen oder Kalk und Zusatz von den manganreichen Schlacken der eigenen Arbeit. Auf 100 Kilogramm Spiegeleisen verbraucht man bei Wind von 150° C. 294 Kilogrm. Rückstände und 210 Kilogrm. Anthracit und erhält noch 6 Kilogrm. Zinkstaub, welcher in eisernen

Röhren condensirt, in blechernen Staubsäcken aufgefangen und mit den ersten unreinen Produkten aus den Flammöfen in belgischen Oefen auf Zink verarbeitet wird.

Das patentirte „Zinkweiss" von J. B. Orr[1]) kommt gegenwärtig unter dem Namen Lithophon oder Zincolithweiss (es wurde in Bayern Ch. S. Boulez[2]) in Courtrai, Belgien, patentirt) vor. Schwefelbarium wird mit Zinkchlorid gefällt und die von dem Schwefelzink getrennte Chlorbariumlösung mit Zinksulfat (aus Pyritabbränden gewonnen) versetzt. Es bildet sich Chlorzink, welches wiederum mit Schwefelbarium gefällt wird und Barytweiss. Letzteres wird mit dem Schwefelzink gemengt, getrocknet, geglüht, in Wasser abgeschreckt, gemahlen und getrocknet. Es deckt als Oelanstrich vorzüglich.

G. C. Wittstein[3]) fand in sogenanntem chemisch reinem Zinkvitriol 1,168 Proc. Bittersalz (gleichfalls nahm der Verf. in dem metallischen Zink des Handels Magnesium und Aluminium wahr. d. Redakt.).

Kupferpräparate.

J. H. Dennis[4]) (in Liverpool) stellt Kupfervitriol (nach einem engl. Patente) durch Einwirkenlassen von Luft, Wasserdampf und schwefliger Säure auf granulirtes Kupfer dar.

S. P. Sharples[5]) untersuchte Scheele's Grün und fand als Resultat von zahlreichen Versuchen, dass es in 100 Thln. aus

Kupferoxyd	50,00
Arsentrioxyd	42,00
Wasser	8,00

besteht, welche Zusammensetzung zu der Formel $Cu_3As_2O_6$, $2 H_2O$ führt. Er beschreibt ausführlich die Darstellung dieser grünen Farbe und findet die folgenden Mengenverhältnisse als die passendsten: 6 Kupfervitriol, 2 Arsentrioxyd, 8 Natriumcarbonat (Na_2CO_3, $10 H_2O$)[6]).

---

1) Jahresbericht 1876 p. 564.

2) Bayer. Industrie- und Gewerbebl. 1877 p. 100.

3) G. C. Wittstein, Dingl. Journ. CCXXIV p. 208; Chem. Centralbl. 1877 p. 386 (vergl. d. Jahresbericht p. 208).

4) J. H. Dennis, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 721; Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVII Nr. 11 p. 527.

5) S. P. Sharples, Chemic. News 1877 XXXV Nr. 901 p. 89; 903 p. 108.

6) In einer weiteren Notiz (Chemic. News XXX Nr. 930 p. 138) hebt Sharples hervor, dass die in mehreren Werken sich findende Angabe, Scheele's Grün löse sich in Ammoniak zu einer farblosen Flüssigkeit, eine irrige sei.

Bleipräparate.

Als Ergänzung, resp. Berichtigung einer im vorigen Jahresberichte[1]) gebrachten Notiz über Wismuth im Blei der Bleiweissfabrikanten, ging der Redaktion des Jahresberichtes[2]) nachstehende Mittheilung von H. Endemann in New-York zu.

„Bleiweissfabrikanten in den Vereinigten Staaten verarbeiten häufig wismuthhaltiges Blei, welches hauptsächlich von Nevada bezogen wird. Das Bleiweiss, welches aus solchem Blei nach der holländischen Methode fabricirt wird, zeichnet sich durch grosse Weisse und gute Deckkraft besonders aus und zwar immer, wenn das Blei und Wismuth innig gemengt waren. Verschiedene Sorten von Weichblei, welche Verf. untersuchte, enthielten 0,8 Proc. Wismuth bei einem Silbergehalt von nur 0,0002 Proc. Das Blei wird hier in gitterförmig durchbrochene Platten gegossen und in dieser Form der Einwirkung der Luft, Essigdämpfen und Kohlensäure ausgesetzt. Die Oxydation ist meistens eine vollständige, doch kommt es zuweilen vor, dass einzelne der Bleiplatten auf der sich immer von selbst bildenden mittleren Theilungsfläche mit einem schwarzen Ueberzug erscheinen, der durch lange Einwirkung der eben genannten Agentien wohl oxydirt, der Oxydation aber länger widersteht als Blei. Eine abgeschabte Probe mit Essigsäure behandelt lieferte als Rückstand ein Metallpulver, welches sich als nahezu reines Wismuth erwies. Da nur ein äusserst kleiner Procentsatz der Platten diese Eigenthümlichkeit zeigt, so hat der Verf. diesen Zufall durch die gebräuchliche Art der Herstellung derselben zu erklären gesucht. Das Blei wird in einem Kessel geschmolzen und während davon zum Giessen von Platten ausgeschöpft wird, wird fortwährend frisches Blei nachgetragen. Die Temperatur des Bleies bleibt hierbei ziemlich niedrig und das Blei wird augenblicklich fest, wenn es ausgegossen wird. Zugleich werden die Formen, in eine Metall-Drehscheibe eingeschnitten, nach und nach heisser. Hört nun das Nachtragen von frischem Blei auf oder wird durch Nachlässigkeit der Arbeiter das Blei überhitzt, oder sind die Formen selbst überhitzt, so ist der Process des Erstarrens kein so augenblicklicher und das leichter schmelzbare Wismuthblei kann sich in dem Centrum der Masse concentriren. Dieses Centrum wird daher wismuthreicher und da dieses Metall sich nicht so leicht oxydirt als Blei, bleibt es als Metall zurück. Versuche in dieser Richtung angestellt, haben diese Erklärungsweise bestätigt.

G. W. Wigner und R. H. Harland[3]) haben ihre schätzbaren Arbeiten über Bleiweiss[4]) fortgesetzt. Wie bekannt, dient das meiste

1) Vergl. Jahresbericht 1876 p. 568.

2) Präsent. den 22. Juni 1877.

3) G. W. Wigner und R. H. Harland, Analyst 1877 Nr. 12 p. 208; Scientif. American Suppl. June 1877 p. 1187; Dingl. Journ. CCXXVI p. 83.

4) Jahresbericht 1876 p. 568.

Bleiweiss zur Farbenbereitung, zu diesem Zwecke muss es 1) Deckkraft besitzen, d. h. die zu streichende Fläche derart bedecken, dass jedes Theilchen derselben dann überzogen ist; und 2) undurchsichtig sein, damit die ursprüngliche Farbe des Gegenstandes nicht durchschimmert. Bekanntlich entspricht das nach der holländischen Methode dargestellte Bleiweiss (beiläufig 90 Proc. der ganzen Produktion) diesen Anforderungen am meisten; eine andere Methode beruht auf der Ausfällung des Bleiweisses aus einer Bleilösung. Das natürlich vorkommende Weissbleierz oder der Cerusit ($PbCO_3$) kann mit Oel zu keiner Farbe angerieben werden; es ist mithin erwiesen, dass die ältere Ansicht, wonach das Bleiweiss wasserfreies, metakohlensaures Bleioxyd sein sollte, eine ganz irrige ist. Es entsteht nun die Frage nach der wahren Zusammensetzung des Bleiweisses und nach dem Grunde der verschiedenen Güte, resp. Deckkraft[1]). Sieht man von den Ansichten Watts' und Lefort's ab, welche den Niederschlag bei der Fabrikation durch Fällung mit kohlensaurem Ammoniak beziehentlich als wasserfreies und wasserhaltiges metakohlensaures Bleioxyd ansehen, so findet man, dass H. Rose zuerst auf die Beimengung von Bleioxydhydrat in dem Niederschlage aufmerksam gemacht hat. Er gab folgende Zusammensetzung desselben an: 6 Mol. Bleicarbonat, 2 Mol. Bleioxydhydrat und 1 Mol. Wasser. Es können sich auch unter besonderen Umständen, die Rose näher beschreibt, nachstehende Zusammensetzungen des Niederschlages ergeben: 5 Mol. Bleicarbonat + 2 Mol. Bleioxydhydrat, oder 3 Mol. Bleicarbonat + 2 Mol. Bleioxydhydrat. Die von den Verff. gemachten Versuche lassen die Richtigkeit dieser Annahmen bezweifeln, und ebenso müssen sie der Ansicht Watts' entgegentreten, demzufolge sich wasserhaltige Bleicarbonate durch die direkte Einwirkung von Kohlensäure auf Bleioxydhydrat bilden und diese Carbonate amorph und vollständig undurchsichtig seien, während das durch Fällung erhaltene Carbonat ein Aggregat kleiner, durchscheinender krystallinischer Körner sei. Sie glauben nach ihren Erfahrungen nicht, dass die direkte Einwirkung von Kohlensäure wasserhaltiges Carbonat erzeugt, sondern blos eine Mischung oder auch eine schwache chemische Verbindung von Carbonat mit Hydrat, worin jedoch beide ihren specifischen chemischen Charakter beibehalten, so dass bei richtiger Fällung auch eine amorphe, durchsichtige Masse entsteht und kein krystallinischer Niederschlag.

---

1) So verdienstlich die Arbeiten von Wigner und Harland auch sind, so ist doch damit die angeregte Frage noch keineswegs endgültig entschieden. Die vorzüglichen älteren Arbeiten von C. Hochstetter und W. Stein über die Beziehungen der Zusammensetzung des Bleiweisses zu der Deckkraft sind bedauerlicherweise von den Verff. nicht in Betracht gezogen worden. Die mikroskopischen und sonstigen optischen Verhältnisse (Lichtbrechung) der im Handel vorkommenden Bleiweisssorten sind ebenfalls beachtenswerthe Faktoren zur Beurtheilung der Natur des Bleiweisses. Ich hoffe in einiger Zeit eine seit langer Zeit vorbereitete Arbeit über Bleiweissbildung und Deckkraft des Bleiweisses veröffentlichen zu können. (Wr.)

Die Verff. können nun als Resultat ihrer mit fast 1000 Proben angestellten Untersuchungen feststellen, dass das Bleiweiss *kein* basisches Carbonat ist, sondern vielmehr eine Mischung von *neutralem* Carbonat mit Bleioxydhydrat und dass der Werth des Bleiweisses als Farbe einzig von dem Verhältnisse, in welchem diese Substanzen mit einander gemengt sind, abhängt, mag es nun nach der einen oder nach der anderen Methode dargestellt sein.

Betrachtet man die extremsten Fälle, so findet man, dass Bleioxydhydrat *allein* mit Oel sich allerdings verbindet und eine Art Farbe oder vielmehr Firniss bildet; aber nie wird derselbe die Fläche so decken, dass die Grundfarbe unsichtbar wird, sondern es wird der Anstrich als trüber Lack erscheinen. Besteht im entgegengesetzten Falle die Farbe nur aus Bleicarbonat, so bildet sie mit dem Oel eine Emulsion, welche, obwohl bis zu einem gewissen Grade undurchsichtig, doch die Fläche nur unvollständig bedeckt. Die Verff. sind also zu dem Schlusse gelangt, dass die Mischung von Carbonat mit Hydrat unbedingt nöthig ist, wenn eine gute Farbe erzielt werden soll. Die Gegenwart des Bleioxydhydrates bewirkt die Bildung einer Farbe statt einer Emulsion. Das Carbonat muss zugegen sein, um der Farbe Deckkraft zu verleihen. Praktisch haben die Verff. dies auf folgende Weise festgestellt. Sie rieben *reines* Bleicarbonat sorgfältig zur Farbe und fanden, dass es zwar möglich war, die zu streichende Fläche damit zu überziehen, und dass auch eine gewisse Deckung erfolgte; aber der Anstrich wurde nicht trocken, die Grundfarbe der Fläche schimmerte noch durch, und nach einigen Tagen war der Anstrich so pulverig geworden, dass ein einfaches Abwaschen bedeutende Mengen desselben hinwegnahm. Ferner wurde eine Probe *reines* Bleioxydhydrat mit Leinöl eingerieben. Die so erhaltene Farbe zeigte keine Deckkraft, sie bildete vielmehr eine Art Firniss, wie ein Anstrich von Leinöl allein, wenn auch etwas trüber, verhüllte aber in keiner Weise die Grundfarbe der Fläche. Dass Leinöl mit Bleioxydhydrat eine wirkliche chemische Verbindung eingeht, beweist die dabei stattfindende, wenn auch geringe Wärmeentwickelung. Nach diesen Versuchen mit den einzelnen Bestandtheilen stellten die Verff. mehrere hundert andere Versuche mit Mischungen von Carbonat und Hydrat an und fanden, dass eine gute Farbe nur dann erhalten werden kann, wenn das Verhältniss dieser beiden Bestandtheile innerhalb bestimmter Grenzen bleibt. Analysen von einer grossen Anzahl der besten Bleiweissorten des Handels haben den Verff. dies bestätigt, und schon Muter in seinem neuen Werke „Pharmaceutische Chemie" scheint praktisch das beste Verhältniss erprobt zu haben, d. h. 3 Mol. Bleicarbonat und 1 Mol. Bleioxydhydrat, welches ziemlich genau dem von den Verff. gefundenen entspricht. Diese Thatsachen scheinen auch eine Erklärung dafür bieten zu wollen, warum Zinkweiss, Magnesia, als Carbonat sowohl wie als Oxyd nicht wohl als Farben dienen können. Das Bleiweiss in seiner Anwendung als Farbe enthält eine wirklich chemische Verbindung, in der etwa 75 Proc. des Bleicarbonates aufgelöst sind und

eine derartige Farbe habe sicherlich ein grösseres Deckvermögen, als irgend eine andere Farbe. Wollte man durch Ausfällen des Gesammtbleigehaltes einer Lösung in Form von Carbonat eine grössere Bleiweissausbeute erzielen, so würde man ein Produkt von geringerer Deckkraft erhalten, als das in der üblichen Weise fabricirte Bleiweiss besitzt. —

Fr. Weil und F. Jean[1]) (in Paris) untersuchten ein nach der holländischen Methode dargestelltes Bleiweiss, das den Uebelstand zeigte, mit Oel angerieben nach etwa vierundzwanzig Stunden gelb zu werden. Die gelbe Färbung zeigte sich aber nur im Inneren der Masse; die Oberfläche blieb vollständig weiss. Die Ursache dieser Färbung konnte nur im Bleiweiss liegen, da dieselbe selbst nach dem Anreiben mit reinem Nelkenöle auftrat. Es ergab sich, dass das Bleiweiss freies Bleioxyd enthielt, und diesem war vermuthlich die Gelbfärbung zuzuschreiben. Ein direkter Versuch bestätigte diese Vermuthung. Man suspendirte Bleiweiss in destillirtem Wasser, leitete einen Kohlensäurestrom hindurch, trocknete es und verrieb es mit Oel. Hier zeigte sich die Färbung nicht. Hieraus erklärt sich auch, warum die Färbung nicht an der Oberfläche auftritt, indem die äusseren Theile des Bleiweisses genügend Kohlensäure aus der Luft aufnehmen, bevor sich die Bleiseife bilden kann. —

Während sich in der Bleiweissindustrie die englische, französische und holländische Methode noch um den Vorrang streiten, tauchen fortwährend neue Vorschläge auf, welche auf Herstellung von Anstrichfarben hinauslaufen, die mehr oder weniger rein weiss sein und gut decken sollen und in denen, wenn man von den zinkhaltigen Farben abstrahirt, eine Bleiverbindung die Hauptrolle spielt.

Eine Aufzählung derjenigen Vorschläge, welche sich entweder als praktisch erwiesen haben oder nur vorübergehend benutzt worden sind, wäre nicht uninteressant, eine Vergleichung der Werthe hiernach dargestellter Produkte im Interesse der Consumenten sogar wünschenswerth; was alle übrigen — und deren Zahl ist nicht gering — anbelangt, so beruhen sie meist auf Laboratoriumsexperimenten oder sind über das erste Versuchsstadium nicht hinausgekommen.

In Nachstehendem bespricht F. Matthey[2]) ein neuerdings aufgekommenes Verfahren einer weissen Bleifarbe, welches auch als Vorläufer eine Anzahl ähnlicher Vorschläge[3]) aufzuweisen hat und in der Hauptsache auf der Wirkung von Chlornatrium auf Bleioxyd und nachfolgender Sättigung des entstandenen Produkts beruht und mit dem, als vergeblich diese Reaktion *zur Darstellung von Soda* in grösserm

---

1) Fr. Weil und F. Jean, Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVIII Nr. 1 p. 5; Monit. scientif. 1877 Juillet p. 766.

2) F. Matthey, Deutsche Industriezeit. 1877 p. 263 und 344 (zum Theil nur wiedergegeben im Chem. Centralbl. 1877 p. 524).

3) Vergl. R. Wagner, Chem. Fabrikindustrie, Leipzig 1869 p. 267 und desselben Regesten der Sodafabrikation, Leipzig 1866 p. 15 (siehe ferner Jahresbericht 1869 p. 182; 1873 p. 402; 1876 p. 568).

Maassstabe zu benutzen versucht worden war, seiner Zeit sich eingehend zu beschäftigen ihm Gelegenheit geboten war. Da Grossbritannien auf dasselbe Patente bereits ertheilt hat und nach denselben eine grössere Anlage ebendaselbst bereits arbeitet, so hält sich Verf. in der Hauptsache an das in den Beschreibungen Niedergelegte und sucht dasselbe nur insoweit aus eigenen Erfahrungen zu ergänzen, als dies des leichtern Verständnisses halber nothwendig erscheint.

Der Patentinhaber, Edward Millner[1]) (in Warington), mischt feingemahlenes Bleioxyd mit den Chloriden von Natrium, Kalium und Ammonium; das Resultat der gegenseitigen Einwirkung ist eine weisse, flockige Masse, bestehend aus Bleioxydhydrat und Chlorblei und einer dem Chlorblei äquivalenten Menge kaustischem Alkali. (Diese Wirkung auf Blei zeigen übrigens noch fast alle anderen leichtlöslichen Chloride in grösserem oder geringerem Grad; es wirken z. B. Chlorbarium und Chlorcalcium auch sehr energisch, Magnesiumchlorid aber nur in geringem Grade.) In dieses Gemisch wird ein lebhafter Strom Kohlensäure eingeleitet, bis dasselbe aufhört alkalisch zu reagiren und Bleioxydhydrat und Bleichlorid oder eine Verbindung beider in ein basisches Carbonat von grosser Deckkraft umgewandelt sind, welches durch Waschen von den anhängenden Salzen zu befreien und zu trocknen ist. Als bestes Mischungsverhältniss wird folgendes angegeben:

30 bis 40 Thle. Wasser,
10 Thle. Bleioxyd,
1 Thl. Chlornatrium,

ohne jedoch dasselbe als feststehend zu betrachten. Theilt man diesen ganzen Vorgang in zwei Operationen und benutzt das eine Gefäss beständig zur Einwirkung von Chlornatrium auf Bleioxyd, ein zweites zur Umwandlung des gebildeten Oxychlorid in basisches Bleicarbonat, so würde man nach Beendigung der anfänglichen Reaktion die Mischung am besten in einem mit luftdichtem Deckel verschlossenen Kasten fliessen lassen und darin mit einem auf beliebige Weise hergestellten Kohlensäuregas bis zu dem gewünschten Grade sättigen. Das hierzu gegebene Zusatzpatent vom Jahre 1875 corrigirt zunächst das Verhältniss des Oxyd zu dem Chlorid — als welches schliesslich nur noch das des Natrium in Betracht gezogen wird — dahin, dass man 4 Gewichtstheile vom ersteren auf 1 Gewichtstheil vom letzteren nehmen und mit 16 Thln. Wasser anrühren soll. Das Gemisch ist sodann tüchtig, und zwar ohne Unterbrechung, ca. 3 Stunden lang vermittelst eines Rührwerkes durchzuarbeiten — ein Stillstehen dieses Apparates veranlasst eine solche Verdickung der Masse, dass derselbe beim Wiederbeginn der Arbeit seine Dienste versagen würde —, nach welcher Zeit dasselbe wieder dünner zu werden beginnt; diese Behandlung noch $1^1/_2$ bis 2 Stunden fortgesetzt, vollendet schliesslich die Reaktion. Ueber die

1) Edward Millner, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 527; Dingl. Journ. CCXXIV p. 281.

Art und Weise der Sättigung mit Kohlensäure findet sich in der Patentschrift nur noch bemerkt, dass das Einleiten derselben über den früher angegebenen Punkt hinaus für die Qualität des Produktes schädlich ist, insofern, als dessen Deckkraft dadurch merklich beeinträchtigt wird. Der Patentinhaber ist deshalb bemüht gewesen, ein weiteres sicheres Erkennungszeichen für den Eintritt des Moments der genügenden Sättigung aufzusuchen, und hat sich hierbei ergeben, dass eine in diesem Zeitpunkte entnommene Probe, in ein Probirglas geschüttet, dessen Wände in Form einer dünnen weissen Schicht mit Bleicarbonat bedecken lässt, während der Rest sich in dicken, grossen Flocken langsam am Boden niederschlägt. Ist zu viel Kohlensäure eingeleitet worden, so geschieht das Absetzen des entstandenen Bleiweisses sehr rasch und dasselbe ist körnig und krystallinisch. Wie man sieht enthält das im Vorstehenden besprochene Verfahren[1]) keine neuen Reaktionen auch finden sich keine Angaben über die Zusammensetzung der Zwischen- und Endprodukte, hauptsächlich aber über die mechanischen Vorrichtungen, deren zweckentsprechende Construktion für das Gelingen des Ganzen ganz nothwendig ist.

Nach einer Reihe von Analysen des Produkts, welches sich beim Vermischen von Chlornatrium mit Bleioxyd und Digeriren bildet, zeigte dasselbe nach gründlichem Auswaschen und Trocknen bei 100° einen Gehalt von 81,20 bis 83,30 Proc. Bleioxyd; der Chlorgehalt schwankte zwischen 2,40 bis 5,55 Proc. Die Proben waren stets aus Posten von mehreren Centnern entnommen und demnach Durchschnittsmuster. Da sowohl die Temperatur als die Concentration der Mischung nachweislich von grossem Einfluss waren, so sind auch die Probeversuche unter den verschiedensten Bedingungen ausgeführt worden, ohne eine constante Zusammensetzung hierfür finden zu können; während mitunter als Resultat dieser Einwirkung die Verbindung Pb_2O_2HCl angegeben wird, erweisen sich Chlor und Bleigehalt zu niedrig zur Annahme derselben, auf keinen Fall lässt sich dieselbe aber, sofern man die Temperatur von 60 bis 70° nicht überschreitet, erzeugen und man behält stets ein Gemisch dieses Oxychlorid mit Bleioxydhydrat. Wie auch die Patentschrift hinreichend erkennen lässt, ist das Quantum des zuzusetzenden Kochsalzes in gewissem Grade ohne Einfluss auf die Vollständigkeit der Reaktion; zur Bildung obiger Verbindung würden 14 Proc. vom Bleioxyd-Quantum gerade nöthig sein und hat dem Verf. die Praxis auch dieses Verhältniss als das passendste bestätigt; bei der gleichzeitigen Bildung von Bleixydhydrat bleibt immerhin noch ein reichlicher die Reaktion fördernder Kochsalzüberschuss.

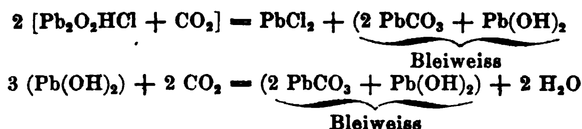
Sicherer als die im Patent angegebene Mischungsweise hat sich für den Verf. aus seinen Versuchen das Verfahren ergeben, Bleioxyd und eine geringere Menge Wasser zu einem dünnen Brei anzurühren,

---

1) Es ist im Wesentlichen Tourmentin's Verfahren, Jahresbericht 1861 p. 271.

hierzu das Kochsalz in festem Zustande zuzugeben und das übrige Wasserquantum nach und nach in dem Grade zuzusetzen, als das Dickwerden der Masse es erheischt; die Dicklichkeit, in welcher dieselbe möglichst zu erhalten ist, vergleicht sich am besten mit der des Kalkmörtels, wie ihn die Maurer zum Gebrauche sich anrühren. Allzu starke Verdünnung, zumal bei niederer Temperatur, veranlasst leicht eine unvollständige Einwirkung, ein Umschlagen, insofern, als die Masse röthlich bleibt und in Folge dessen auch nur geringeres Bleiweiss ergibt. Ausgewaschenes Oxychlorid ist von fast rein weisser Farbe, jedoch nicht wie das Pattinson'sche [1]) — ähnlich zusammengesetzte — direkt zu Oelanstrichen zu benutzen. Während letzteres ein sehr weiches zinkweissähnliches Pulver darstellt, gut in Oel trocknet und ausgezeichnet deckt, lässt sich jenes, auch noch so gut getrocknet, schwer in feines Pulver verwandeln, da es sich ballt, auch körnig anfühlt, obwohl es im Wasser ein sehr leicht in Suspension bleibendes grossflockiges Gebilde darstellt. Es wirkt wegen seiner Kausticität merklich auf zugesetztes Oel ein und bewirkt ähnlich den kaustischen und kohlensauren Alkalien, wenn auch in viel geringerm Grade, eine Verseifung desselben. Auch in dieser Hinsicht unterscheidet es sich von dem genau nach der Formel Pb_2O_2HCl zusammengesetzten Bleiprodukt, welches — allerdings auch auf andere Weise dargestellt — als gut deckende, weisse Anstrichfarbe brauchbar ist und als solche auch im Handel befindlich sein soll.

Im weitern Verlaufe der Fabrikation sind die Operationen dem bei der Herstellung von Bleiweiss nach französischer Methode sehr ähnlich. Die Umsetzung in gewöhnliches Bleiweiss lässt sich, wenn man die an Blei gebundene Chlormenge als in der Verbindung Pb_2O_2HCl annimmt, folgendermaassen veranschaulichen:



$$2\,[Pb_2O_2HCl + CO_2] = PbCl_2 + \underbrace{(2\,PbCO_3 + Pb(OH)_2}_{\text{Bleiweiss}}$$

$$3\,(Pb(OH)_2) + 2\,CO_2 = \underbrace{(2\,PbCO_3 + Pb(OH)_2)}_{\text{Bleiweiss}} + 2\,H_2O$$

Das sich abspaltende Bleichlorid $PbCl_2$ zersetzt sich im Momente seines Freiwerdens mit dem aus dem kaustischen durch die Saturation mit Kohlensäure gebildeten kohlensauren Natrium und dem übrigen Hydrat dieser Basis ebenfalls in gewöhnliches Bleiweiss:



$$3\,PbCl_2 + 2\,[Na_2CO_3 + NaOH] = (2\,PbCO_3 + Pb(OH)_2) + 6\,NaCl.$$

Wie man sieht, findet sich in den zum Auswaschen benutzten Wässern nicht nur die Menge Kochsalz wieder, welche an der Zersetzung nicht theilgenommen, sondern auch die durch Rückbildung aus dem Aetznatron wiederentstandene; doch ist selbst bei methodischem Auswaschen eine Wiedergewinnung desselben nicht von grossem Vortheil. Wenn man der Thenard & Roard'schen Methode der Herstellung von Bleiweiss das Prädicat einer rationellen zuerkennen muss, so hat nach

1) Vergl. Jahresbericht 1861 p. 271; 1864 p. 277.

der Meinung des Verf.'s vielleicht auch die vorstehende Aussicht auf nähere Würdigung, sobald die zur Zeit noch keineswegs überwundenen Schwierigkeiten, welche sich der Herstellung eines tadellosen Oxychlorids entgegenstellten, gehoben sein werden.

In einem Zusatze zu seiner Arbeit bespricht der Verf. die *Deckfähigkeit* der in besprochener Weise erhaltenen Produkte, da diese nebst der Weisse den Werth der Waare bestimmt. Bekanntlich hat die französische Methode seit der Zeit ihres Bestehens mit dem Vorwurf zu kämpfen gehabt, dass das nach ihr dargestellte Bleiweiss bei aller Schönheit nicht die Deckkraft des holländischen besitze und die geringe Verbreitung derselben bestätigt die Richtigkeit dieser Ansicht. Bei der übrigens auch hervorgehobenen Aehnlichkeit der französischen Methode mit der beschriebenen liegt es nur zu nahe, den Erzeugnissen letzterer mit derselben Meinung zu begegnen wenn auch, wie Verf. sagt, mit Unrecht. Bei aller Verwandtschaft beider Verfahren muss auf einen sehr wesentlichen Unterschied hingewiesen werden, der darin besteht, dass dort die Kohlensäure aus einer mehr oder minder klaren Lösung das Carbonat des Bleies herausfällt, während sich hier nur die Umsetzung eines so gut wie unlöslichen Körpers in einen eben solchen von ziemlich ähnlichen Eigenschaften bewirkt. Das sehr basische Oxydchlorid ist bei sorgfältiger Herstellung ein der Krystallisation durchaus abgeneigter Körper und so fein vertheilt, wie es Bleiweiss selten sein wird; die Umsetzung solcher kleinster Theile in Carbonat kann nun wohl nicht anders stattfinden als mit Beibehaltung derselben oder wenigstens annähernder Grösse der Moleküle. Für die Behauptung, dass bei ähnlichen Umsetzungen das Vertheilungsverhältniss und noch andere physikalische Eigenschaften des umzusetzenden Körpers in den umgesetzten übergehen, lässt sich die Umwandlung von rohem schwefelsauren Blei mit Natriumcarbonat oder neutralem Kaliumchromat als Beweis heranziehen, in keinem Falle wird man so ein Bleiweiss oder Chromgelb erzielen können, das auf andere, respektiv gewöhnliche Weise erzeugtem gleich wäre. Nach dem Thénard-Roard'schen Verfahren muss man ferner bis zur vollständigen Ausfällung Kohlensäure zuführen, also bis zu dem Momente, wo noch basisches Acetat vorhanden ist, ein früheres Unterbrechen der Zuleitung würde keineswegs die Bildung eines *basischern* Bleicarbonats — also eines besser deckenden, wie man allgemein annimmt — zur Folge haben, sondern eben eine nicht erschöpfte Bleilösung übrig lassen. Hier dagegen spielt sich der Process nach den früher angegebenen neben einander verlaufenden Reaktionen ab, die Saturation kann ohne Verlust unterbrochen werden, wenn die Gesammtmasse noch etwas alkalisch reagirt, also noch ein wenig basisch reagirendes Oxychlorid enthält, das ja auch von nicht zu unterschätzender Deckfähigkeit ist. Die Basicität des Bleiweisses ist demnach regulirbar, und kann man dieselbe derart halten, dass die Anstriche in Oel eben noch weiss bleiben und nicht nachdunkeln. Schon beim Aufbewahren von reinem Oxychlorid zeigte sich, dass dasselbe mit Kohlensäure-Aufnahme aus

der Luft weisser wird und schliesslich mit Oel ganz weisse Aufstriche gibt, obwohl nicht anzunehmen ist, dass die Sättigung mit diesem Gase auch nur annähernd vollständig war. Diesen theils nur theoretischen Beweisen für die Güte des fraglichen Produktes lässt sich als hauptsächlichster nun der beifügen, dass dasselbe auch nach *praktischen* Versuchen hinsichtlich der Deckkraft dem holländischen Bleiweiss eben nicht nachsteht. —

Ferd. Fischer[1]) (in Hannover) beschreibt Büssing's Trockenapparat für Bleiweiss[2]). Die bisher übliche Methode des Trocknens von Bleiweiss ist nicht nur eine sehr unangenehme Arbeit wegen der in den Trockenstuben herrschenden Temperatur, sie ist auch eine der schädlichsten, da der Arbeiter in hohem Grade der Einwirkung des Bleiweissstaubes ausgesetzt ist und selbst das Tragen eines Mundschwammes nicht völlig das Eindringen desselben in Nase und Mund verhütet. Verf. hatte Gelegenheit, in der Bleiweissfabrik von Forst in Braunschweig einen dem Ingenieur H. Büssing patentirten Trockenapparat in Thätigkeit zu sehen, welcher bei völliger Vermeidung der genannten Uebelstände sich durch grosse Leistungsfähigkeit auszeichnet und daher auch für andere Farbenfabriken empfehlenswerth ist. Der in Fig. 12 bis 15 abgebildete Apparat besteht aus einem horizontalen Kanale von doppelten Breterwänden, 18 Meter lang, 1,2 Meter breit und 1,4 Meter hoch. Die Heizung desselben geschieht mittelst abgehenden Dampfes von der Betriebsmaschine, welcher durch die Leitung m eintritt und durch n das im Kanal befindliche Rohrsystem wieder verlässt. Die den Kanal durch Schienen der Länge nach durchlaufenden Trockengestelle G, deren oberste Platte fest ist, während die beiden andern verschiebbar sind, werden mit dem, einer daneben stehenden Filterpresse entnommenen, feuchten Bleiweiss beladen, bei E mit Hilfe kleiner, ebenfalls auf Schienen laufender Wagen in den Kanal eingeführt und dicht an einander stossend durch die Kette ohne Ende a in der Richtung nach F vorgeschoben. Diese Vorwärtsbewegung kann periodisch und durch Menschenkraft mittels der Kurbel b, oder auch continuirlich durch Riemenbetrieb, bewirkt werden. Die Temperatur im Kanale ist bei E 30 bis 50° und steigert sich bis zum Ausgange bei F bis auf 75 bis 80°. Die zur Aufnahme des Wasserdunstes erforderliche atmosphärische Luft durchstreicht den Apparat von E nach F, nimmt bei der steigenden Temperatur immer mehr Wasser auf, wird bei c durch die im Innern des Kanales an der Decke desselben angebrachten Ventilationsrohre abgesogen und entweicht durch H. Sind die Trockengestelle am Ende bei F angekommen, so ertönt die Glocke d. Das trockne Bleiweiss wird nun von den Horden in den seitlich angebrachten Schlot N geschoben, durch welchen dasselbe

1) Ferd. Fischer, Dingl. Journ. CCXXIV p. 293.

2) H. Stegmann gab gleichfalls eine Beschreibung von Büssing's Trockenofen, vergl. Hess. Gewerbebl. 1877 Nr. 31 p. 245; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 337.

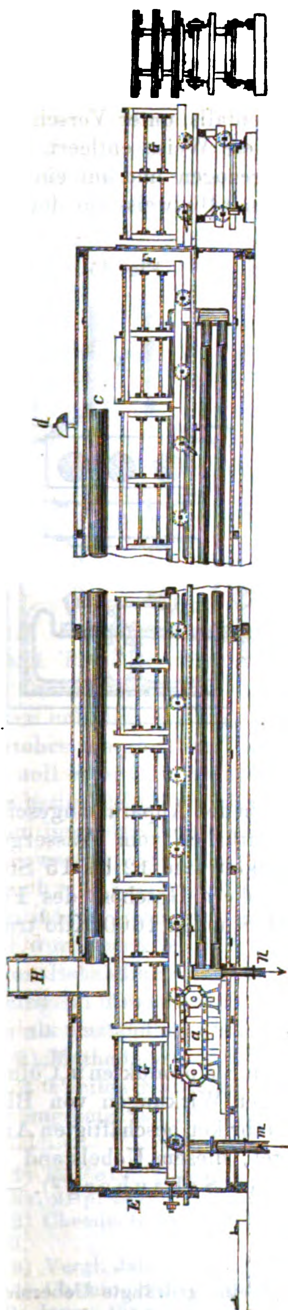


Fig. 12.

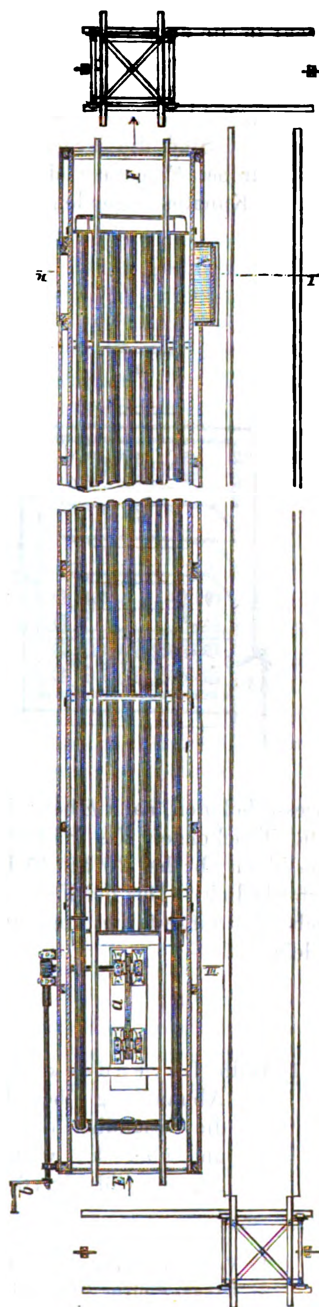


Fig. 13.

direkt in die zum Versandt dienenden Fässer gelangt, die in einem niedern Geschosse stehend mit dem Schlote staubdicht verbunden sind. Ist ein Feststampfen der Waare im Fasse erforderlich, so kann dies durch einen im Schlote angebrachten Stampfer ebenfalls unter Verschluss geschehen. Sind die Trockengestelle auf diese Weise entleert, so wird die Thür bei *F* geöffnet, das Gestell herausgezogen und auf einem seitlich des Kanales liegenden Schienengleise [1]) mit Bleiweiss aus der Filter-

Fig. 14.

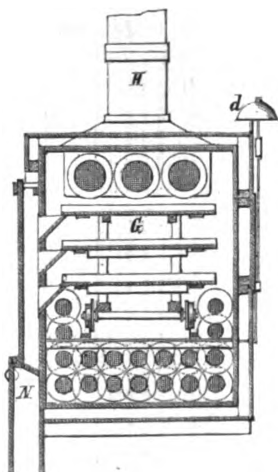
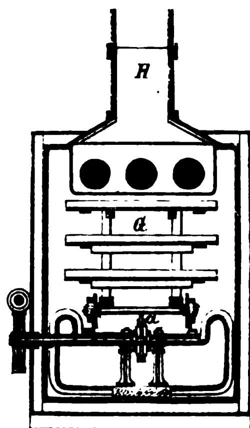


Fig. 15.



presse beladen, nach *E* befördert und wieder in den Apparat eingeschoben. Die Trockenzeit des Bleiweisses hängt natürlich vom Wassergehalte desselben ab; bei 25 bis 30 Proc. Feuchtigkeit sind 12 bis 15 Stunden erforderlich. Der bei Forst passend im obern Geschoss des Fabrikgebäudes aufgestellte Apparat liefert in 24 Stunden 1600 Kilo trocknes Bleiweiss. —

Literatur.

1) Wilh. Leyendecker (Fabrikant von Bleiprodukten in Cöln a.R.), Abhandlung über die nachtheiligen Wirkungen von Blei auf die Gesundheit der in Bleifarbenfabriken beschäftigten Arbeiter und über die wirksamsten Mittel, diesem Uebelstand zu begegnen, Cöln 1876. A. Du Mont-Schauberg [2]). —

---

1) Vergl. Dingl. Journ. CCXVI p. 200.

2) Dingl. Journ. CCXXIII p. 650 bringt eine gedrängte Uebersicht des Inhaltes.

Chrompräparate.

J. Fels[1]) (in Triest) publicirte eine kritische Abhandlung über die Methoden der Aufschliessung des Chromeisensteins zum Zweck der Fabrikation von Kaliumchromat. Wir geben aus der verdienstlichen Arbeit einen Auszug. Der Ausführung der einzelnen Analysen wurden gleiche Umstände zu Grunde gelegt, indem das bei den verschiedenen Versuchen verwendete Chromerz bei denselben Mengen von gleicher Qualität und Feinheit war, und zweitens die Vornahme der Glüh- und Schmelzoperationen stets zur gleichen Tageszeit geschah, um eben die Dauer der Aufschliessung nach den verschiedenen Methoden richtig mit einander vergleichen zu können, was nur bei gleichem Gasdrucke möglich ist. Der Chromeisenstein stammte aus den Werken der Firma Ernst Hofmann in Alt-Orsova (Banat) und hatte folgende Zusammensetzung:

Chromoxyd . .	45,20
Eisenoxydul . .	23,80
Thonerde . .	13,97
Magnesia . .	10,13
Kieselsäure . .	6,42
	99,52

1) Methode von P. Hart[2]). Man trägt in 8 Theile geschmolzenen Borax 1 Theil Erz, lässt den Tiegel noch $^1/_2$ Stunde in heller Rothglut, setzt dann so lange trocknes kohlensaures Natrium zu, als noch Aufbrausen entsteht, und fügt nun allmälig unter Umrühren 3 Theile eines Gemisches aus gleichen Theilen Salpeter und Soda hinzu. Alles Chromoxyd soll so in Chromsäure verwandelt werden. Die Schmelzung löste sich mässig leicht vom Tiegel los und gab noch eine Lösung, welche erkennen liess, dass keine unzersetzten Erztheilchen mehr in derselben enthalten waren. Die Lösung wurde abfiltrirt und nach der Methode von H. Schwarz mit schwefelsaurem Eisenoxydulammonium titrirt; es waren 44,98 Proc. Cr_2O_3 aufgeschlossen. Der in Wasser unlösliche Theil wurde nach W. Dittmar[3]) aufgeschlossen und zeigte bei der nachherigen Behandlung mit Wasser keine Spur von Chromsäure mehr. So befriedigend diese Resultate auch sind, möchte Verf. dennoch diese Methode als umständlich und leicht zu Verlusten führend bezeichnen.

2) Methode von F. C. Calvert[4]). 1 Theil Chromerz wird mit 3 bis 4 Theilen Natronkalk, dem ein Viertel des Gewichtes Natriumnitrat zugesetzt ist, 2 Stunden hindurch geglüht.

1) F. Fels, Dingl. Journ. CCXXIV p. 86; Berg- und hüttenm. Zeit. 1877 Nr. 21 p. 179.

2) Chemic. Gazette 1855 Nr. 315 p. 458; Journ. für prakt. Chemie LXVII p. 320.

3) Vergl. Jahresbericht 1876 p. 572.

4) Chemic. Society Quarterl. Journ. V p. 194; Chemic. Gazette 1852 p. 280; Journ. für prakt. Chemie LVII p. 256; Dingl. Journ. CXXV p. 466.

α) Probe. 0,5 Grm. Erz wurden mit 2 Grm. Natronkalk und 0,5 Grm. Perusalpeter im Porcellantiegel über dem Babo'schen Brenner 2 Stunden geglüht. Es wurden aufgeschlossen 42,63. Im Rückstande blieben nachweisbar 2,57 Proc. Cr_2O_3.

β) Probe. Dieselben Gewichtsmengen wurden $2^1/_2$ Stunden der Rothglut ausgesetzt, wonach die Aufschliessung eine vollständige war. Die wässerige Lösung enthielt 45,06 Proc. Cr_2O_3, der Rückstand keine Spur.

Die Schmelze, welche des Salpeterzusatzes wegen nicht im Platintiegel erzeugt werden konnte, löste sich schwer von den Wänden des Porzellangefässes los, da dieselben stellenweise empfindlich angegriffen erschienen. Dass hierdurch die Thonerde- und Kieselsäuremengen in dem Erze verändert wurden, ist begreiflich; wo es sich aber um die blose Chromoxydbestimmung handelt, sind die nach Calvert erlangten Resultate zufriedenstellend — um so mehr, als die Aufschliessung ohne Anwendung des Gebläses vollständig vor sich geht.

3) Die Methode von J. Blodget-Britton[1]) ist eine Modification der Calvert'schen und zielt darauf hin, ein kräftigeres Oxydationsmittel als Natriumnitrat anzuwenden, welches gleichzeitig gestattet, die erwähnten Uebelstände der letztern Methode durch die Ausführung der Schmelzung im Platintiegel zu beseitigen. Nach ihm werden 0,5 Grm. des möglichst fein pulverisirten Chromits auf das Innigste mit 4 Grm. eines Gemenges von 1 Theil Kaliumchlorat und 3 Theilen Natronkalk gemischt, und $1^1/_2$ Stunden bei heller Rothglut erhalten.

α) Probe. 0,5 Grm. des Erzes nach diesem Verfahren behandelt, ergaben nach $1^1/_2$stündigem Glühen der Mischung 45,00 Proc. Cr_2O_3; im Rückstande fanden sich noch Spuren von Cr_2O_3.

β) Probe. Die gleichen Gewichtsmengen von den angeführten Substanzen wurden nun im Platintiegel $^1/_2$ Stunde länger als bei der (α) Probe der Hitze des Dreibrenners ausgesetzt, wonach die Aufschliessung eine vollständige war; aufgeschlossen wurden 45,17 Proc. Cr_2O_3, der Rückstand enthielt keine Spur des Erzes mehr.

Aus der Vergleichung der zwei vorstehenden Proben mit den beiden nach Calvert's Methode angestellten Versuchen geht hervor, dass unter Vermittelung von Chlorat die Aufschliessung schneller erfolgt, als mit Salpeter. Verf. führte nun die

γ) Probe mit demselben Gemisch vor dem Gasgebläse aus und fand, dass schon nach 20 Minuten die Zersetzung des Chromits eine vollständige ist.

So darf mithin diese Methode zu jenen gezählt werden, welche die Aufschliessungen schnell und sicher ermöglichen und deshalb die grösste Beachtung von Seiten der Analytiker verdienen.

4) Methode von F. H. Storer[2]). Die Thatsache, dass die Ueberführung des Chromoxydes in Chromsäure unter Vermittlung von Salpetersäure und chlorsaurem Kalium in der Wärme gelingt, hat F. H. Storer veranlasst, die Aufschliessung des Chromeisensteines nach diesem Verfahren zu empfehlen. A. H. Pearson fand auch, dass die Zersetzung

1) Vergl. Jahresbericht 1870 p. 249.
2) Zeitschrift für analyt. Chemie 1870 p. 71.

des Chromerzes durch die oxydirende Wirkung des erwähnten Gemisches von Salpetersäure und Chlorat schon nach Verlauf von $^1/_2$ Stunde beendet war. In dem unlöslichen Theile, welcher bei der Behandlung des Erzes verblieb, liess sich durch Schmelzen mit Soda und Salpeter keine Spur von Chrom nachweisen. Die Ausführung der Analyse nach dieser Methode soll am besten auf diese Weise ausgeführt werden, dass man 0,5 Grm. des geschlemmten Erzes in eine Porzellanschale bringt, in welche ein Trichter umgekehrt eingesetzt ist. Man fügt nun 50 Cubikcentim. Salpetersäure von 1,3 spec. Gewicht hinzu und allmälig, während des Erwärmens im Wasserbade oder über der freien Flamme, Krystalle von Kaliumchlorat. Die abdampfende Säure muss zeitweilig ersetzt werden, ebenso das chlorsaure Kalium. Bei drei Versuchen erhielt der Verf. an aufgeschlossenem Chromoxyd 26,4 Proc., 41,76 Proc. und 39,18 Proc. Der Verf. kann sonach A. H. Pearson's Angaben nicht bestätigen und diese Methode, selbst wenn sie innerhalb der von Ersterem erwähnten Zeit eine vollständige Zersetzung des Erzes erzielen liesse, für technische Laboratorien nicht empfehlen, da alles Chrom in Form salpetersauren Chromoxydes erhalten wird und eine gewichtsanalytische Bestimmung in vielen Fällen zu zeitraubend ist [1]).

5) Methode von Alex. Mitscherlich [2]). Schwer zerlegbare Mineralien, mit Schwefelsäure von geeigneter Concentration in geschlossene Glasröhren gebracht und erhitzt, lösen sich leicht. Diese Beobachtung wurde von Francis C. Phillips [3]) auf die Analyse der Chromite angewendet. Nach diesem gelingt die Aufschliessung am leichtesten bei Anwendung einer Schwefelsäure von 1,34 spec. Gewicht 0,5 Grm. Erz, mit 8 Cubikcentim. Säure in ein Rohr aus böhmischem Glase eingeschmolzen, wurden (bei 250 bis 300°) nach 10 Stunden vollständig gelöst. Immerhin bleibt aber die Operation eine gefährliche, und hat sich deshalb diese Methode den Weg ins Laboratorium für die Dauer nicht bahnen können. Zwei Proben, welche Verf. nach dieser Vorschrift unter den geeigneten Vorschriftsmaassregeln ausführen wollte, explodirten, als die Temperatur der im Oelbade erhitzten Mischung kaum etwas mehr als 250° betrug.

6) Methode von H. Hager [4]). 1 Theil der Minerales wird mit 3 Theilen Fluornatrium gemengt, in ein Graphittiegelchen eingetragen, mit 12 Theilen gepulvertem Kaliumbisulfat bedeckt und erhitzt. Nach 5 bis 6 Minuten, während welcher Zeit die Masse ins Kochen geräth, ist der Schmelzprocess beendet. Das Gemenge wird im Platintiegel vorsichtig erwärmt, und in dem Maasse, als das Aufschäumen der schmelzenden Masse aufhört, die Hitze gesteigert. Die Schmelze fliesst nach 5 bis 6 Minuten ruhig und wird nach weiteren 5 Minuten zäh. Die

1) Zu denselben ungenügenden Resultaten gelangte J. C. Stoddart, Chemic. News XXIII p. 284.
2) Zeitschrift für analyt. Chemie 1861 p. 34.
3) Zeitschrift für analyt. Chemie 1873 p. 189.
4) Dr. H. Hager, Untersuchungen, Bd. I p. 163.

grüne Masse, welche nun alles Chrom in Form von Chromfluorid enthält, würde sich nur zu einer umständlichen Bestimmung des Cr_2O_3 eignen, während es vortheilhafter ist, die Umwandlung des Fluorids in die Sauerstoffverbindung in einer zweiten, nur kurze Zeit erfordernde Schmelzung vorzunehmen. Man lässt die Masse abkühlen, gibt nun allmälig Kaliumchlorat zu und erhitzt neuerdings. Nach wenigen Minuten hat man eine gelbe Schmelze, in der sich alles Chrom als Chromsäure vorfindet und maassanalytisch leicht bestimmen lässt. Verf. hat bei mehrfachen Versuchen stets vollständige Aufschliessungen des Erzes erzielt.

2) Methode von W. Dittmar[1]). Werden 0,5 Grm. Erz mit 5 bis 6 Grm. eines aus Borax und kohlensauren Alkalien bestehenden Flussmittels zusammengeschmolzen, so tritt in der That nach verhältnissmässig kurzer Zeit eine vollständige Lösung des Erzes und eine ebensolche Oxydation des Chromoxydes zu Chromsäure ein. Das von Dittmar empfohlene Flussmittel besteht aus 2 Theilen Boraxglas und 3 Theilen einer Mischung von $NaKCO_3$. Werden diese Substanzen so lange gemeinsam der Schmelzhitze ausgesetzt, bis keine Kohlensäureentwicklung mehr auftritt, und dann in ein Platingefäss gegossen, wo das Erstarren der Masse erfolgt, so hat man den fertigen Fluss, welcher nun in geschlossenen Gefässen aufzubewahren ist. Verf. versuchte wiederholt die Einwirkung dieser Schmelze auf feingeschlämmtes Chromerz und fand, dass bei der Hitze des Bunsen'schen Dreibrenners keine genügende Auflösung des Minerales erfolgte; wohl aber vor dem Gasgebläse. Bei Anwendung oberwähnten Gemisches zeigten sich nach 20 Minuten langem Operiren mit dem Gasgebläse aufgeschlossen 45,01 Proc. Cr_2O_3. Der Rückstand von der in Wasser aufgelösten Schmelze enthielt keine nachweisbare Spur von Oxyd. Hieraus ist ersichtlich, dass die Dittmar'sche Probe sich in Bezug auf Leichtigkeit der Aufschliessung des Chromits der J. B. Britton'schen anreiht und somit zu jenen Methoden zählt, welche den Anforderungen des Technikers am meisten entsprechen.

8) Methode von R. Kayser (in Nürnberg)[2]). Derselbe schlägt vor, Kalkhydrat als Zusatz zur Soda zu verwenden, um das Erz in der glühenden, nicht schmelzenden Masse suspendirt zu halten und so der oxydirenden Einwirkung des Sauerstoffes auszusetzen. Eine im Principe ähnliche Art des Erzaufschlusses wurde von Stromeyer für die Anwendung im Grossen empfohlen, weil eben da insbesondere die Beschaffenheit der glühenden Mischungen für die Ausbeute an chromsaurem Kalium von grossem Belang ist und eine flüssige Schmelze andere Resultate gibt als eine teigartige. Bei der Analyse aber kommt dieser Punkt gar nicht in Betracht, wenn hinreichend feines Erz und passende Oxydationsmittel vorliegen. Werden 2 Theile trockner Soda und 3 Theile Kalk-

1) Vergl. Jahresbericht 1876 p. 572.
2) Zeitschrift für analyt. Chemie 1876 p. 187; Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVIII Nr. 4 et 5 p. 137.

hydrat mit 1 Theil Erz gemischt und $^3/_4$ Stunden hindurch der Gebläsehitze ausgesetzt, so erfolgt nach Kayser die Aufschliessung vollständig. Der Verf. fand diese Angabe in mehrfach angestellten Proben bestätigt.

9) Methode von J. Clouet[1]). 0,5 Grm. Erz werden mit 3, besser mehreren Theilen calcinirter, reiner Soda 3 Stunden hindurch der intensivsten Flamme des Bunsen'schen Gasgebläses ausgesetzt. Die Aufschliessung ist wohl vollständig, die Operation jedoch nicht die bequemste. Ein Zusatz von Salpeter gegen das Ende der Aufschliessung ist nicht recht zulässig, da der Platintiegel zu viel Schaden leidet. Desgleichen wird die Vornahme der Schmelzung mit Hilfe der Hitze des „Chromofen" dem Platingefässe ebenfalls sehr gefährlich. Aus der experimentellen Prüfung der eben angeführten wichtigsten Aufschliessungsmethoden des Chromerzes geht hervor, dass die Angaben von F. C. Calvert, J. B. Britton und W. Dittmar für die Zwecke des Fabrikchemikers die beachtenswerthesten sind.

An die vorstehende Arbeit von Fels schliesst sich eine Methode der Analyse des Chromeisensteins von A. Christomanos[2]) an. 0,3—0,5 Grm. des Erzes werden mit 6—10 Grm. Aetznatron und 10—15 Grm. Magnesia in einem Platin- oder besser Goldtiegel aufgeschlossen. Man zieht die gesinterte Masse mit Wasser aus, reducirt aus dem Filtrat die Chromsäure durch Salzsäure und Alkohol zu Chromoxyd und fällt dasselbe mit Ammoniak aus.

S. Kern[3]) empfiehlt folgendes Verfahren der Bestimmung des Chromgehaltes im Chromeisenstein. Das Verfahren von Clark, welches auf der Ueberführung des Chromoxydes in Chromsäure und dem Titriren der letzteren mit Eisenoxydulsalzen beruht, liefert zwar sehr genaue Resultate, ist jedoch, wegen ihrer Umständlichkeit für die Technik unbequem. Er weist daher auf ein neues, auf der Unlöslichkeit des wasserfreien Chromoxydes in concentrirter Salzsäure gegründetes Verfahren hin; 0,5 Grm. des gepulverten und ausgewaschenen Minerales werden mit saurem schwefelsaurem Kalium geschmolzen; die Schmelze wird gepulvert und in Salpetersäure, unter Hinzusetzen geringer Quantitäten chlorsauren Kalis, gelöst. Die Lösung wird von der Kieselsäure abfiltrirt und aus dem Filtrat Eisen und Chrom durch Schwefelammon ausgefällt. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, getrocknet, geglüht, gepulvert und mit concentrirter Salzsäure behandelt. Das rückständige Chromoxyd wird abfiltrirt, gelinde geglüht und gewogen. Diese Methode, welche besonders bei chromreichen Mineralien

1) Dingl. Journ. CXCIII p. 33.

2) Christomanos, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1876 p. 10; Chemic. News 1877 XXXV Nr. 896 p. 39; Dingl. Journ. CCXXV p. 611 (in den Berichten der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 346 gibt der Verf. zahlreiche Chromeisensteinanalysen).

3) S. Kern, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 413; Chemic. News 1877 XXXV Nr. 908 p. 107; Dingl. Journ. CCXXV p. 305; Chem. Centralbl. 1877 p. 313.

gute Dienste leistet, sei, nach dem Verf., für technische Zwecke hinreichend genau.

J. White[1]) nahm auf die Darstellung chromsaurer Alkalien (in England) ein Patent. Das Wesentliche davon ist eine Verbesserung des üblichen Verfahrens, demzufolge man Chromerz, Kalk und Potasche oder Aetzkali bis zur Ueberführung in Chromat calcinirt. Die Potasche wird durch das viel billigere Glaubersalz ersetzt, und das zu rasch erfolgende Schmelzen des Glaubersalzes, womit die Oxydation aufhört, wird durch Zusatz grossen Ueberschusses — vier bis fünf Mal die zur Zersetzung des Glaubersalzes theoretisch erforderliche Menge — von Kalk verhindert. C. Heinzerling[2]) liess sich folgende Methode der gleichzeitigen Darstellung von Kaliumdichromat, Brom und Jod (in England) patentiren. Chromerz und Kalk oder Magnesia (in irgend welcher Form) werden gepulvert, innig gemengt, befeuchtet und 6 bis 9 Stunden der Oxydationsflamme eines Flammenofens ausgesetzt. Die calcinirte Masse wird nach dem Abkühlen pulverisirt, mit dem drei- bis sechsfachen Gewichte des Chromerzes von Kalk versetzt und etwa 1 Stunde auf dunkle Rothglut erhitzt. Das Produkt der zweiten Calcination wird mit Wasser ausgelaugt, und aus der Lösung werden durch theilweises Eindampfen und subsequentes Auskrystallisiren Sulfate und Chloride, nachher durch Zusatz von Schwefelsäure das Dichromat ausgeschieden, das gleichfalls herauskrystallisirt. Man muss aber nur so viel Schwefelsäure zusetzen, als erforderlich, um das Chromat in Dichromat überzuführen; dies wird durch die quantitative Bestimmung der Chromsäure in einer Probe der Lauge ermittelt. Die Mutterlösung wird nun in einer der üblichen Weisen auf Jod und Brom verarbeitet. (Woher Brom und Jod stammen soll, ist nicht gesagt. D. Redakt.) Nach einem engl. Patente will J. Townsend[3]) (in Glasgow) bei der Fabrikation von Chromaten Chromoxyd, Glaubersalz und Dolomit zur Erzeugung der Schmelze anwenden.

Max Rosenfeld[4]) (in Teschen) lieferte Beiträge zur Kenntniss der Bleichromate. Stellt man aus Chromgelb und Kalilauge (von der zur Bereitung des Chromrothes üblichen Concentration) oder auch von Chromgelb und Wasser allein eine breiige Masse dar und legt ein Stück festes Aetzkali hinein, so bemerkt man nach einigen Stunden die Ausscheidung von gelben, unter dem Mikroskope als Prismen und Combinationen von Prismen mit Pyramiden erscheinenden Kryställchen, und nebst diesen die Bildung von goldglänzenden Schüppchen. Versucht

---

1) J. White, Bullet. de la soc. chim. 1876 Nr. 8 et 9 p. 428; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 220; Chem. Centralbl. 1877 p. 336.

2) C. Heinzerling, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 722; Dingl. Journ. CCXXIV p. 659; Chem. Centralbl. 1877 p. 495; Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVII Nr. 7 p. 336.

3) J. Towsend, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 1168.

4) Max Rosenfeld, Journ. für prakt. Chemie 1877 XV p. 240; Chemic. News 1877 XXXV Nr. 911 p. 198.

man nun aber dieses Gemenge, welches selbstverständlich, und wie die Analyse auch ergab, aus normalem Kaliumchromat und Bleioxyd besteht, durch Behandlung mit Wasser zu trennen, so gelingt dieses selbst auf dem Saugfilter nicht, indem sich die Masse fast sogleich in ein ziegelrothes Gemisch aus Chromgelb und Chromroth verwandelt, selbst dann, wenn man durch Waschen mit Alkohol das überschüssige Aetzkali vorher gänzlich entfernt hat. Diese Scheidung gelingt jedoch auf folgende Weise: Man entfernt nach völliger Reduktion des Chromgelbs das überschüssige Aetzkali durch Decantation mit absolutem Alkohol, überschichtet mit letzterem neuerdings, fügt so viel Wasser hinzu, bis die goldähnlichen Blättchen durch Lösen des normalen Kaliumchromats deutlich sichtbar werden, und giesst die Flüssigkeit rasch ab. Diese Operation wiederholt man so lange, bis die Lösung nur noch schwach gelb gefärbt wird, bringt die Masse auf das Saugfilter, wäscht zuerst mit verdünntem Alkohol und schliesslich mit Wasser. Das so erhaltene Bleioxyd bildet, über Schwefelsäure getrocknet, sehr schöne goldgelbe Flimmerchen, die beim Erhitzen eine hübsche kupferrothe Farbe annehmen. Das beobachtete und oben beschriebene Verhalten eines Gemenges aus normalen Kaliumchromat und Bleioxyd gegen Wasser führte zu folgenden Resultaten: Verreibt man diese beiden Substanzen im Verhältniss der Molekulargewichte von $2PbO : K_2CrO_4$ zu einem sehr feinen Pulver und überschichtet dasselbe mit wenig Wasser, so verwandelt es sich in rothes basisches Bleichromat: oftmaliges Verreiben befördert wesentlich die Bildung desselben. Noch schneller erhält man das Chromroth, wenn man das Gemenge erhitzt und noch warm mit Wasser übergiesst. Wird Kaliumchromat im Ueberschusse angewandt, so bildet sich Chromgelb. —

A. Etard[1]) veröffentlichte eine Arbeit über die Salze des Chromoxydes, namentlich über die Chromsulfate.

Vanadinpräparate.

Zur technischen Verwendung des Ammonvanadates lieferte R. v. Wagner[2]) folgende Beiträge. Das im Jahre 1830 von dem schwedischen Metallurgen Sefström entdeckte Metall Vanadium (sein wohltönender Name ist abgeleitet von Vanadis, ein Beinahme der nordischen Göttin Freia) wurde bekanntlich von Berzelius erst genau untersucht. Obgleich es länger als 30 Jahre lang zu den seltenen Metallen gerechnet und daher von der Technik vollständig ignorirt wurde, so verdanken wir doch Berzelius die Kenntniss einer Reaktion der

1) A. Etard, Compt. rend. LXXXIV p. 1089; Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVII Nr. 6 p. 249; 11 p. 482; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 1174; Chem. Centralbl. 1877 p. 483.

2) R. v. Wagner, Dingl. Journ. CCXXIII p. 631; Industrie-Blätter 1877 Nr. 25 p. 220; Berg- und hüttenm. Zeit. 1877 Nr. 32 p. 276; Chem. Centralbl. 1877 p. 345; Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVIII Nr. 1 p. 41.

Vanadinoxydsalze und Vanadate, die grössere Beachtung verdient, als sie bisher gefunden hat, nämlich die, dass die löslichen Vanadinverbindungen sich gegenüber der Galläpfelgerbsäure den Ferrisalzen analog verhalten und tief blauschwarze Färbungen oder Suspensionen erzeugen. In seiner im Jahre 1832 erschienenen Arbeit über das Vanadin hebt Berzelius hervor, dass die Ammonverbindungen der Vanadsäure mit Galläpfelaufguss die vortrefflichste Schreibtinte bilden; diese Tinte gäbe völlig schwarze Schrift, die von Alkalien nicht verändert, von Säuren blau werde, und dass selbst durch die Einwirkung von Chlor zwar die schwarze Farbe vergehe, die Schrift jedoch nicht verlösche [1]).

Diese Reaktion auf Gerbsäure und *vice versa* blieb nicht unbemerkt und fand in den analytischen Werken von H. Rose und Anderen Aufnahme; auch in der Metallurgie nahm man vorübergehend von ihr Notiz. In den analytischen Laboratorien fand sich jedoch das Ammonvanadat als Reagens nur höchst selten, wie denn auch seltsamer Weise die schöne und höchst empfindliche Reaktion auf Tannin selbst in den neuesten Lehrbüchern der organischen Chemie nicht erwähnt ist. Von technologischer Seite wurde im Jahre 1860 [2]) auf die Vanadintinte wieder aufmerksam gemacht und 1873 von R. Böttger [3]) eine Vanadintinte, mit Pyrogallol und Ammonvanadat hergestellt, empfohlen. Nachdem Adolf Patera [4]) das Vorkommen grösserer Mengen von Vanadin in den Joachimsthaler Uranerzen nachgewiesen hatte, suchte Schafarik [5]) das Vanadium mit Galläpfelaufguss in Form eines dunkelbraunen voluminösen Niederschlages von den übrigen Metallen zu trennen.

Das Auffinden von Vanadin in vielen Eisenerzen, Schlacken, Thonen u. s. w. durch J. Deck (1848), Bodemann (1851), H. Deville (1862) und Riley (1865) bewies, dass das Vanadin ein ziemlich verbreitetes Metall sei, und veranlasste die chemischen Fabriken, sich mit der Darstellung gewisser Vanadinpräparate, namentlich des Ammonvanadates, zu befassen [6]). Es sei hier beiläufig bemerkt, dass die „*Magnesium Works*“, Patricoft (bei Manchester., unter der Direktion von Samuel Mellor) wohl die grössten Mengen des genannten Vanadates für tinctoriale Zwecke gegenwärtig herstellen.

Als es nach der Einführung der farbigen Anilinderivate gelungen war, auch das Anilinschwarz zu erzeugen, lag es ausserordentlich nahe, die Berzelius'sche Reaktion zur *Herstellung des Anilinschwarz* zu versuchen. Das Resultat war ein überraschendes, da eine minimale Menge Vanadat genügte, bei Vorhandensein von Kaliumchlorat und Salz-

---

1) Berzelius, Lehrbuch der Chemie, 1845 Bd. 3 S. 329.
2) Jahresbericht 1860 p. 291.
3) Jahresbericht 1873 p. 842.
4) Journ. für prakt. Chemie 1856 LXIX p. 118.
5) Wien. Akad. Berichte 1856 XX p. 37.
6) Ein zweckmässiges Verfahren der Herstellung von Vanadsäure aus Brauneisensteinen (etwa 0,1 Proc. Vanadsäure enthaltend) gab C. Czudrowicz in Poggendorff's Annalen, 1864 CXX p. 17.

säure ein grösseres Quantum Anilin in Anilinschwarz überzuführen. John Lightfoot (in Accrington) stellte 1874 zuerst Anilinschwarz mit Hilfe von Vanadinsäure dar. Einige Zeit nachher liess sich R. Pinkney (in London) ein Patent auf die Darstellung von Anilinschwarz mit Vanadin- und Uransalzen ertheilen. Das Vanadin-Anilinschwarz ist, was seine Bildung und Constitution betrifft, bekanntlich in neuester Zeit Gegenstand umfassender Arbeiten von R. Kayser, Guyard u. A.[1]) gewesen.

Das eigenthümliche Verhalten des Ammoniakvanadates gegen Gerbsäure und Anilin gab dem Verf. nun die Veranlassung, eine Reihe verwandter organischer Körper in ähnlicher Weise dem Versuche zu unterwerfen. Die erhaltenen Resultate sind folgende: Tannin gibt mit vanadsaurem Ammoniak (10,0 Grm. Tannin und 0,2 Grm. Vanadat) die von Berzelius beschriebene Reaktion. Der Niederschlag ist so fein suspendirt in der Flüssigkeit, dass er sich auch nach mehrtägigem Stehenlassen nicht absetzt, zumal wenn man die Consistenz der Flüssigkeit durch Zusatz von etwas Senegalgummi verstärkt. Die Flüssigkeit ist dem Ansehen nach von gewöhnlicher Gallustinte kaum zu unterscheiden. Gallussäure verhält sich dem Tannin ähnlich; doch ist hier ein entschiedener Niederschlag vorhanden, der sich zum Theil absetzt. Das Filtrat ist schwarz gefärbt; doch fehlt der Flüssigkeit der bläuliche Ton, welcher die Tanninflüssigkeit charakterisirt. Pyrogallol gibt eine tief schwarzblaue Flüssigkeit (und keinen Niederschlag), die, wie bereits R. Böttger vor einigen Jahren bemerkte, zur Schreibtinte (namentlich mit Stahlfedern) sich vortrefflich eignet. Maclurin (oder Moringerbsäure) in wässeriger Lösung bildet mit Vanadat gleichfalls eine tiefschwarze Flüssigkeit, jedoch mit grünlichem Tone. Brenzcatechin verhält sich dem Maclurin analog. Hämatoxylin gibt mit Vanadat genau dieselbe Reaktion wie mit Kalium- oder Ammonchromat. Die tief schwarzblau gefärbte Flüssigkeit ist als *Tinte* anwendbar. Mit Blauholzextraktlösungen erhält man auf Wolle und Seide schöne schwarze Färbungen, wenn man so verfährt, wie es die Färberei für Holz- oder Chromschwarz vorschreibt und nur das Chromat durch das Vanadat ersetzt. Roth- und Brasilienholzextraktlösung erzeugt mit dem Vanadat in der Siedehitze eine schwarzbraune Farbenbrühe; reines Brasilin in wässeriger Lösung nimmt, mit einigen Tropfen Vanadatlösung versetzt, nur eine dunkelviolette Färbung ohne jede Beimengung eines ins Schwarze gehenden Tones an. Gelbholzabkochungen geben mit dem Vanadin schwarzgrüne Tinten, Fisetholzaufgüsse ebenfalls. Ohne alle Einwirkung ist die Vanadatlösung auf Phenol, Salicylsäure, Resorcin, Hydrochinon, Caffeïn, Eosin und Fluoresceïn. Zur *Prüfung der Rothweine*, ob fremde färbende Substanzen darin vorhanden, vielleicht auch zur Prüfung auf zugesetztes Tannin, dürfte das Ammonvanadat sehr beachtenswerth sein. Unzweifelhaft echte rothe Weine (Affenthaler,

---

1) Vergl. Jahresbericht 1876 p. 977.

Tauberwein, Frankenweine, Saalweine, Assmanshäuser) geben mit dem genannten Reagens tief rothbraune Färbungen. Mit Tannin versetzter Bordeaux bildete mit vanadinsaurem Ammon eine tintenähnliche Flüssigkeit. —

Silberpräparate.

Wittstein[1]) fand in einem käuflichen Höllensteine 4,4 Proc. Bleinitrat und glaubt, dass dem zur Herstellung des Präparates dienenden Silber, Blei in betrügerischer Absicht zugesetzt worden sei. (Zieht man die leichte Zersetzbarkeit des Bleinitrates beim Erhitzen in Betracht, so ist kaum denkbar, dass geschmolzenes Silbernitrat unzersetztes Bleinitrat enthalten könne. d. Redakt.) Nach dem Handelsberichte von Gehe und Comp.[2]) ist die grosse Anzahl Gattungen von Höllenstein-Aetzstiften abermals um eine vermehrt worden, nämlich die Mischung mit 10 Proc. Chlorsilber, welche unmittelbar nach Bekanntwerden sehr gefragt war, aber bereits wieder in Vergessenheit gekommen ist. Der Höllenstein bekommt durch den Chlorsilberzusatz eine hohe Zähigkeit bis zur Biegsamkeit; ob aber das Chlorsilber nicht noch Nebenwirkungen auf die Wunde äussert, ist nicht bekannt geworden. Der Zusatz von 1 bis 2 Proc. Kalisalpeter scheint immer noch der zweckmässigste Zusatz für die Aetzstifte zu sein. In Frankreich ist eine Sorte schwarzen Höllensteins in sehr dünnen langen Stengeln üblich. Es fanden sich darin neben $2^1/_2$ Proc. Kalisalpeter 2 Proc. Mangansuperoxyd[3]).

Goldpräparate.

J. Schnauss[4]) empfiehlt für *photographische Zwecke* ein neues Goldsalz, das man durch Lösen von Gold in Brom-Königswasser (ein Gemisch von Bromwasserstoffsäure und Salpetersäure) und Zusatz von Bromkalium darstellt. Es bildet granatrothe Krystalle und hat die Formel $AuKBr_4,5H_2O$.

Platinpräparate.

Zur *Reduktion von Platinresten*, welche Chlorplatin enthalten, schlägt E. Duvillier[5]) ameisensaures Natron vor. Am besten nehme

1) Wittstein, Dingl. Journ. CCXXIII p. 526.

2) Handelsbericht von Gehe und Comp. in Dresden 1877 Septbr. p. 47.

3) Ob in der That Mangansuperoxyd in dem Höllenstein vorkommen kann, ist sehr fraglich. Mangansuperoxyd und Kalisalpeter geben bekanntlich beim Schmelzen Aetzkali und Manganoxydoxydul. D. Redakt.

4) J. Schnauss, Photogr. Archiv 1877 p. 89; Dingl. Journ. CCXXV p. 210.

5) E. Duvillier, Compt. rend. 1877 LXXXIV p. 444; Dingl. Journ. CCXXV p. 210.

man 100 Grm. Kaliumplatinchlorid, 50 Grm. trocknes ameisensaures Natron, 50 Cubikcentim. Natronlauge von 50° B. und 1 Liter Wasser. Man erhitzt bis zum Sieden. Das sich ausscheidende Platin wird mit verdünnter Salzsäure gewaschen und kann dann in Königswasser gelöst werden.

Ein ausserordentlich wirksames Platinschwarz, z. B. behufs Gewinnung von Essigsäure aus Weingeist, sowie zur Entzündung von Leuchtgas unter Vermittlung von Schiesswolle etc., erhält man, wie R. Böttger[1]) mittheilte, auf folgende Weise: Man fügt zu einer Auflösung von Platinchlorid eine hinreichende kleine Menge von sogenanntem Seignettesalz (weinsaurem Kali-Natron) und bringt das Ganze zum Sieden. Unter stürmischer Entwicklung von Kohlensäure scheidet sich dabei in wenig Augenblicken alles Platin in fein vertheiltem Zustande als Platinschwarz[2]) ab, das man dann nur auf einem Papierfilter gehörig auszusüssen und schliesslich bei gewöhnlicher mittlerer Temperatur zu trocknen hat. —

1) R. Böttger, Jahresbericht des physik. Vereins in Frankfurt a/M. 1875/76; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 288; Württemb. Gewerbebl. 1877 Nr. 30 p. 310.

2) Vergl. Jahresbericht 1858 p. 243; 1872 p. 214.

β) Organische Präparate.

Benzoësäure.

R. W.[1]) macht Vorschläge zu einer principiell neuen Methode der Darstellung von Benzoësäure aus Benzoëharz. Man löst die Benzoë durch Digestion in der Kälte in 3—4 Theilen starker Essigsäure, decantirt die braune Lösung von den unlöslichen Unreinigkeiten des Benzoëharzes und giesst sie in 4 Theile siedendes Wasser. Das Harz setzt sich hierbei in graubraunen Massen ab, während die Benzoësäure nebst der Essigsäure an das Wasser tritt. Erstere scheidet sich aus der siedend filtrirten Flüssigkeit beim Erkalten zum grossen Theile ab. Durch partielle Sättigung der zurückbleibenden Flüssigkeit mit Calciumhydroxyd erhält man Calciumacetatlösung, aus der beim Abdampfen noch ein weiterer Theil Benzoësäure sich abscheidet. Selbstverständlich wird bei Anwendung vorstehenden Verfahrens im Grossen die Essigsäure aus den Calciumacetatlaugen wiedergewonnen. Das aus der essigsauren Lösung des Benzoë abgeschiedene Harz ist nach dem Trocknen und Schmelzen von angenehmem storaxähnlichem Geruche und kann zur Aromatisirung von Siegellack, zur Bereitung von Räucherlack und Räucherpulver verwendet werden. Die Thatsache, dass Benzoëharz in starker Essigsäure mit Leichtigkeit sich löst, ist in der Parfümerie z. B. bei der Bereitung von desinficirend wirkenden Räucheressenzen manchfacher Anwendungen fähig. Tolubalsame, Storax und Perubalsam lösen sich gleichfalls in Essigsäure. —

G. Lunge[2]) berichtet über Versuche zur Darstellung von Benzoësäure aus Benzylchlorür[3]) durch Kochen mit Salpetersäure, welche er durch Herrn Petri anstellen liess; als günstige Verhältnisse erwiesen sich: 100 Benzylchlorür, 300 Salpetersäure von 35° B., 200 Wasser, 10 Stunden am Rückflusskühler gekocht, bis der Geruch nach Bittermandelöl und Benzylchlorür verschwunden ist und die Flüssigkeit beim Erkalten zu einer Masse von Benzoësäure, ohne Oeltropfen, erstarrt. —

---

1) Mittheilung vom 16. October 1877.
2) G. Lunge, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 1275.
3) Vergl. Jahresbericht 1868 p. 341.

H e i n r i c h P u t z[1]) (in Passau, Niederbayern) arbeitete über die Methoden zur Bestimmung der H i p p u r s ä u r e und B e n z o ë s ä u r e im Harne und über die D a r s t e l l u n g b e i d e r S ä u r e n a u s d e m H a r n e d e r H e r b i v o r e n. Wir geben aus der sehr beachtenswerthen Arbeit den auf die Darstellung der Benzoësäure und Hippursäure sich beziehenden Theil im Auszuge. Unleugbar hat das Abdampfen grösserer Mengen von Pferde- oder Rinderharn zum Zwecke der Gewinnung von Hippursäure grosse Unannehmlichkeiten in Folge des unangenehmen, durchdringenden und lange anhaftenden Geruches. Es ergibt sich nun aus der Arbeit des Verf.'s die Möglichkeit einer anderen Methode der Darstellung, die nicht mit derartigen Unbequemlichkeiten verbunden ist. Der Harn wird mit Kalkmilch geklärt, neutralisirt und mit Eisenchlorid unter Vermeidung eines zu grossen Ueberschusses gefällt. Den voluminösen Niederschlag sammelt man auf einem Spitzbeutel. Die Flüssigkeit geht nach wiederholtem Zurückgiessen bald klar hindurch. Da sie noch freie Hippursäure enthält, wird sie nochmals neutralisirt und abermals gefällt und das Filtrat etwa nochmals so behandelt. Da das anfangs gefällte Eisensalz die grösste Menge des Farbstoffes enthält, ist es zweckmässig, zuerst eine kleine Menge Eisenchlorid zuzusetzen, diesen Niederschlag zu beseitigen und im Filtrat erst die vollständige Ausfällung vorzunehmen. Zur Abscheidung der Hippursäure aus dem Niederschlage können Säuren oder Kalk, Natron angewendet werden. Verf. zieht die Säure vor. Behandelt man nämlich das Eisensalz mit Kalk, so hat man mit dem ebenfalls sehr voluminösen Eisenoxydhydrat zu thun. Uebergiesst man aber den Niederschlag mit Salzsäure, so verliert derselbe sofort sein grosses Volumen. Nachdem das Eisenchlorid abgelaufen und der Rückstand im Spitzbeutel etwas nachgewaschen worden, löst man ihn durch Kalkzusatz, setzt mangansaures Natron zur erhaltenen gefärbten Lösung bis die grösste Menge des Farbstoffes zerstört ist, beendet die Entfärbung mit Thierkohle und versetzt die nahezu farblose Flüssigkeit mit reiner Salzsäure. Die langen weissen Nadeln von Hippursäure schiessen rasch in Büscheln aus der Flüssigkeit an. Das erhaltene Eisenchlorid kann wieder verwendet werden. Es enthält wohl hippursaures Eisenoxyd in Lösung; um überschüssige Salzsäure in demselben für die Wiederverwendung unschädlich zu machen, gibt man vorher hippursaures Eisen im Ueberschuss hinzu. Auf diese Art hat Verf. sich grössere Quantitäten Hippursäure ziemlich rasch im Laboratorium ohne besondere Belästigung hergestellt. Die Gewinnung des Harns ist nicht bei allen Pferden leicht. Viele Pferde haben die Gewohnheit bald nach ihrem Eintritt in den Stall zu harnen und lassen sich durch das Unterhalten eines Schäffels nicht irre machen. Von solchen kann man leicht täglich ein ziemliches

---

1) Ueber die Methoden zur Bestimmung von Hippursäure und Benzoësäure u. s. w. Inaugural-Dissertation von Dr. Heinrich P u t z, Rector der k. bayer. Kreisrealschule in Passau. München 1877. J. G. Weiss' Buchdruckerei.

Quantum erhalten. Man gibt in die Flasche schon vorher eine genügende Menge Kalkmilch und kann dann den Harn auch einige Zeit ohne Zersetzung der hippursauren Salze aufbewahren. Andernfalls tritt bald Zersetzung ein.

Bekanntlich wird die *Gewinnung der Benzoësäure* aus Harn seit Jahren im grossen Maassstabe betrieben[1]). Der Harn wird hiebei mit Kalk in mehr oder minder rationell angelegten Eindampfpfannen bis zu $^1/_3$—$^1/_4$ des ursprünglichen Volumens eingedampft und nach dem Erkalten mit Salzsäure die Benzoesäure ausgefällt. Die Resultate sind hiebei nicht immer gleich in Folge des zeitweilig geringen Gehaltes des Rinderharns an Hippursäure. Wenn der Harn auch nur einige Tage in den Aufsammelgruben vor den Stallungen gestanden hat, ist die Hippursäure in Benzoesäure verwandelt. Am zweckmässigsten ist es, den Harn vor dem Eindampfen in grösseren Bottichen vollständig mit Kalkmilch zu klären. Die erhaltene rohe Benzoesäure wird nach dem Trocknen durch Sublimation gereinigt. Die hiezu gebräuchlichen Einrichtungen der Technik sind sehr einfach. Ein flacher eiserner Topf wird von unten durch ein mässiges Feuer erhitzt. Er passt in den kreisförmigen Ausschnitt des Bodens eines gutgefugten Holzkastens von mässigen Dimensionen. Durch eine seitlich angebrachte verschliessbare Oeffnung wird der Topf entleert und von Neuem beschickt. Haben die in der Kiste sich sammelnden Krystallnadeln nicht die verlangte Weisse, so werden sie nochmal sublimirt. Das Abdampfen des Rinderharns ist im Allgemeinen und im Durchschnitt rentabel. Zuweilen (bei Kleefütterung etc.)[2]) aber wegen des geringen Gehaltes des Harns an Hippursäure nicht. Natürlich ist die Umgebung einer solchen Abdampfhütte von dem durchdringenden Geruche sehr belästigt. Eine Methode, die das Abdampfen umgeht, wäre gewiss von grossem Vortheile, vorausgesetzt, dass sie billiger ist. Wird der gefaulte Harn mit Säure ohne Weiteres neutralisirt, und dann mit Eisenchlorid gefällt, so gelingt es nicht, aus dem erhaltenen Niederschlag die Benzoesäure leicht abzuscheiden. Es fällt eine schleimige klebrige Masse mit. Erst nach sorgfältiger Klärung mit Kalk ist die Gewinnung möglich. Indess ist die zur Neutralisirung des mit Kalk behandelten Harnes erforderliche Menge von Säure keineswegs unbeträchtlich und die Rentabilität des Verfahrens hauptsächlich davon abhängig, diese Quantität auf ein Minimum zu beschränken. Die alkalische Reaktion des präparirten Harnes rührt her von dem zugesetzten Kalk, dann aber auch von Ammon

1) Vergl. A. W. Hofmann's Wiener Weltausstellungsbericht 1877 3. Abtheilung p. 431.

2) Nach den vorliegenden Erfahrungen über die Fabrikation der Benzoësäure aus dem Harn der Pferde steht es fest, dass der Harn nur Hippursäure, resp. Benzoësäure enthält, wenn die Fütterung im Wesentlichen Heu (und zwar aus Wiesengräsern, nicht Kleeheu) ist. Nimmt man ja an, dass die Chinasäure der Gräser die Veranlassung der Bildung der Benzoësäure im Organismus der Thiere sei. Wr.

und vielleicht Alkalien. Durch Kohlensäure kann sowohl der Kalk als auch die (kohlensauren) Alkalien unschädlich gemacht werden, letztere eben nach Zusatz von schwefelsaurem Kalk oder Chlorcalcium, weil sich die kohlensauren Alkalien mit den genannten Kalksalzen umsetzen. Nach Entfernung des ausgeschiedenen kohlensauren Kalkes, was mehrstündiges Stehen erfordert, ist die Flüssigkeit nur mehr wenig alkalisch. Der Niederschlag aus dem so präparirten Harn wird auf grossen Spitzbeuteln abtropfen gelassen, die klare ablaufende Flüssigkeit wieder neutralisirt und nochmals gefällt. Nachdem der Niederschlag möglichst abgetropft ist, nimmt man ihn von den Spitzbeuteln und versetzt mit Säure im Ueberschuss. Die ungelöst ausgeschiedene Benzoësäure trennt man von dem Eisenchlorid durch Leinwand, wäscht sie etwas nach und presst aus. Das abgelaufene Eisenchlorid ist sehr sauer, man gibt in dasselbe einen Ueberschuss von benzoësaurem Eisen, lässt absitzen und verwendet es sodann für eine neue Fällung. Aus dem Presskuchen wird nach dem völligen Austrocknen durch Sublimation die Benzoësäure gewonnen. Wegen der beigemengten Unreinigkeiten geht die Sublimation nicht so rasch von Statten, als bei roher Benzoësäure die durch Salzsäure aus dem eingedampften Harne ausgefällt wurde; vortheilhafter möchte es, nach der Meinung des Verf.'s sein, diese Masse mit überhitztem Wasserdampf zu sublimiren. Es lässt sich aber auch eine concentrirte Kalklösung daraus herstellen und mit Salzsäure wieder ausfällen; die erhaltenen Presskuchen von Benzoesäure sind sodann zum Sublimiren wohl geeignet. Eine Reduktion des Eisenchlorids zu Chlorür durch die organische Substanz des Harns findet während der Operation nicht in erheblichem Grade statt.

Phtalsäure.

Carl Häussermann[1]) empfiehlt nachstehende Methode der Darstellung von Phtalsäure. Das im Jahre 1865 von P. und E. Depouilly[2]) angegebene Verfahren der Darstellung von Phtalsäure eignet sich nach dem Verf. zwar nicht für die Technik im Grossen, doch erlaube sie die Bereitung der Phtalsäure zu Laboratoriumszwecken auf einfache Weise, wenn man folgende Modifikation eintreten lässt. Man trägt eine Mischung von 1 Thl. Naphtalin mit ungefähr 2 Thl. Kaliumchlorat in die 5fache Menge gewöhnlicher Salzsäure nach und nach in kleinen Mengen ein und wäscht das erhaltene Gemenge von Chloradditions- und Substitutionsprodukten des Naphtalins mit lauem Wasser, am besten durch Decantiren, vollkommen aus. Hierauf trocknet man die Masse bei ganz gelinder Wärme, um ein Zusammenschmelzen derselben zu vermeiden, und entzieht dann der lufttrocknen Substanz die eingeschlossenen flüssigen Chlorüre durch mehrstündiges Digeriren mit so-

1) Carl Häussermann, Dingl. Journ. CCXXIII p. 310.
2) Jahresbericht 1865 p. 620.

genanntem Petroleumbenzin in der Kälte. Nach dem Abfiltriren und Waschen mit demselben Lösungsmittel trocknet man abermals bei einer 80° nicht übersteigenden Temperatur. Die nun dem grössten Theile nach aus Naphtalintetrachlorid bestehende Masse wird mit der 5- bis 6fachen Menge Salpetersäure von höchstens 1,350 spec. Gewicht im Sandbade so lange erhitzt, bis die Flüssigkeit homogen geworden ist, wozu mehrere Stunden erforderlich sind. Nach dem Verjagen der überschüssigen Salpetersäure wird erkalten gelassen, worauf die Phtalsäure auskrystallisirt. Die von der Mutterlauge getrennte Säure wird dann durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. — Nimmt man zur Zersetzung des Chlorids stärkere Salpetersäure als 1,350, so geht zwar die Reaktion rascher von statten, aber es bilden sich dann leicht bemerkbare Mengen von Nitrophtalsäure, die nicht auf einfache Weise von der Phtalsäure getrennt werden kann. Will man die Phtalsäure in Anhydrid überführen, so ist es nur nöthig, sie zu schmelzen und die Temperatur so lange auf 180° zu halten, als noch Wasser entweicht, wobei sich übrigens immer etwas Anhydrid verflüchtigt. Der Rückstand besteht dann, wenn die Temperatur nicht höher gesteigert wurde, aus Phtalsäureanhydrid in einem für die Darstellung von Fluoresceïn u. s. w. hinlänglich reinen Zustande. Man erhält nach dieser Methode aus 100 Th. Naphtalin etwa 30 Th. Anhydrid. Zur völligen Reindarstellung muss man das Anhydrid sublimiren und die Säure selbst durch Kochen desselben mit Wasser, wie schon Marignac vorgeschlagen, darstellen. Für die *technische Gewinnung von Phtalsäure* [1]) behandelt man Naphtalin nach der Methode von Laurent und von Faust und Saame mit Chlor, zweckmässig unter Zusatz geringer Mengen eines Lösungsmittels, um Verstopfungen der Gasleitungsröhren vorzubeugen, und presst das Reaktionsprodukt in hydraulischen Pressen stark aus. Das bei der Zersetzung mit Salpetersäure auftretende Dichlordinitromethan kann man leicht von der mit überdestillirenden Säure trennen. Die Sublimation des Anhydrids nimmt man im Grossen unter Zuhilfenahme eines Luft-, besser Kohlensäurestromes vor.

Die sonst bekannten Bildungsweisen der Phtalsäure, auch die von H. Vohl [2]) in Vorschlag gebrachte Methode eignen sich nach dem Verf. nicht für die Darstellung der Phtalsäure.

Oxalsäure.

C. O. Cech [3]) schlägt vor, die Abfälle der Pergamentpapierfabriken zur Darstellung von Oxalsäure zu ver-

1) Dingl. Journ. CLXXX p. 143.
2) Vergl. ferner M. Balló, Das Naphtalin und seine Derivate, Braunschweig 1877 p. 100.
3) C. O. Cech, Dingl. Journ. CCXXIV p. 70; Industrie-Blätter 1877 Nr. 29 p. 271.

wenden. Die sich bei der Fabrikation gewöhnlicher Papiersorten ergebenden Abfälle werden in den Papierfabriken selbst zur Darstellung von Papier aufgebraucht. Das zur Fabrikation von Pergamentpapier dienende Rohmaterial hingegen liefert nach der Behandlung mit Schwefelsäure stets Abfälle, die nicht mehr zur Fabrikation von Papier tauglich sind und nur als Brennmaterial aufgebraucht werden können. Da jedoch das zur Pergamentfabrikation nothwendige Papier aus Lumpen (d. h. ohne Zusatz von mineralischen Füllstoffen) hergestellt wird, so wäre es von Nutzen, diese Cellulose in irgend einer Weise technisch auszubeuten. Da ausserdem die Fabrikation von Pergamentpapier in stetem Wachsen begriffen ist und einzelne derartige Fabriken monatlich sogar 750 bis 1500 Kilo Papierabfälle, die als Brennmaterial unter die Kessel wandern, aufzuweisen haben, so könnten die Pergamentpapierfabriken selbst oder aber chemische Fabriken der nahen Umgegend die genannten Abfälle nach erfolgtem Auslaugen zur Fabrikation von Oxalsäure verwenden. Das Hauptaugenmerk bei der Fabrikation von Oxalsäure aus Pergamentpapierabfällen müsste auf ein gründliches Auslaugen derselben gerichtet sein. Nach der seit dem Jahre 1857 von Roberts, Dale & Co.[1]) in Warrington eingeführten Fabrikationsmethode von Oxalsäure durch Schmelzen von Sägespänen mit Aetzkali würden die Pergamentpapierabfälle nicht nur eine hinreichende Ausbeute an Oxalsäure geben, sondern die Darstellung derselben aus diesem Material wäre auch nicht von den bei der Verarbeitung harter Hölzer auftretenden färbenden Substanzen begleitet. Bei der Fabrikation der Oxalsäure aus Sägespänen spielt zwar das Regie-Conto für Anschaffung der Sägespäne die geringste Rolle, immerhin aber dürfte, wo der Transport der Papierabfälle mit geringen Kosten verknüpft ist, nach der Meinung des Verf.'s die Verarbeitung derselben lohnender sein, als die von Tessié du Motay[2]) patentirte Methode der Fabrikation von Oxalsäure aus Rübenmark, oder das von Possoz[3]) angegebene Verfahren, Oxalsäure aus Weizenkleie darzustellen. Die Fabrik von Dr. Kunheim in Berlin (eine der grössten der bis jetzt existirenden 4 Oxalsäurefabriken), welche jährlich 200 Tonnen Oxalsäure aus Sägespänen darstellt, habe es übernommen, auf Anregung des Verf.'s versuchsweise die Abfälle der Pergamentpapierfabrikation zu verarbeiten. Ueber die hierbei erzielten Resultate will der Verf. später berichten.

Gelegentlich seiner (patentirten) Methode der direkten Darstellung von Soda und Potasche beschreibt Ed. Bohlig[4]) (in Eisenach) ein Verfahren der Darstellung von Oxalsäure, auf die leichte

1) Vergl. Jahresbericht 1858 p. 119 und 427; 1862 p. 515; 1864 p. 492; 1874 p. 494.
2) Jahresbericht 1874 p. 495.
3) Jahresbericht 1858 p. 119; 1873 p. 437.
4) Ed. Bohlig, d. Jahresbericht p. 291 und 376.

Ueberführbarkeit des oxalsauren Kalis in oxalsaure Magnesia und die Zersetzbarkeit der letzteren durch Salzsäure sich gründend.

O. Binder[1]) fand in käuflicher Oxalsäure 0,4 Proc. Schwefelsäure. Die letzte Krystallisation des daraus erhaltenen Ammonoxalates enthielt sogar bis 12,4 Proc. Schwefelsäure.

Salicylsäure.

H. Hager[2]) lieferte Beiträge zur Prüfung der Salicylsäure. Von H. Kolbe[3]) wurde im vorigen Jahre eine Methode angegeben, die Salicylsäure auf ihre Reinheit zu prüfen, welche in der That als eine sehr einfache angesehen werden musste. Der Versuch mit mehreren Sorten (zu verschiedenen Zeiten aus verschiedenen Bezugsquellen angeschafft) ergab nach dieser Krystallisationsprobe ein ziemlich übereinstimmendes Resultat und dennoch waren jene Sorten Salicylsäure sehr verschieden und in der Farbe graugelb, grauweisslich, weiss und blendend weiss. Diese letztere Sorte, aus der „chemischen Fabrik auf Aktien" (früher Schering) vor einiger Zeit bezogen, ist in der Masse schneeweiss und ein Haufwerk sehr kleiner, stark glänzender nadelförmiger Prismen. Es lag sehr nahe, dieses elegante Präparat als Ausgangspunkt der Prüfung anzunehmen. Von verschiedenen Reaktionen, welche der Verf. versuchte, scheint das Verhalten der reinen concentrirten Schwefelsäure zur Salicylsäure (wie bei der Prüfung des Chinins auf Reinheit) maassgebend zu sein. Eine bohnengrosse Menge Salicylsäure wird mit ca. 5 Cubikcent. reiner concentrirter Schwefelsäure übergossen und agitirt. Im Verlaufe von 5 Minuten ergab jene Schering'sche Säure mit der Schwefelsäure eine gegen das Tageslicht gehalten völlig farblose Lösung. Dagegen waren alle übrigen Sorten, obgleich einige nach der von Kolbe angegebenen Prüfung als sehr reine zu erachten gewesen wären, gelbliche, gelbe bis braungelbe Lösungen. Nach des Verf.'s Meinung wäre bei Prüfung der Salicylsäure auf Reinheit als erste entscheidende Reaktion das Verhalten derselben gegen concentrirte Schwefelsäure zu erachten.

Zum Nachweis minimaler Mengen Salicylsäure im Wein, Bier, Harn etc. empfiehlt H. Marty[4]) die von Ynon angegebene Methode. Die zu prüfende Flüssigkeit wird mit Salzsäure angesäuert und mit Aether geschüttelt. Der Aether nimmt die Salicylsäure auf und hinterlässt sie bei freiwilligem Verdunsten auf einer schwachen

1) O. Binder, Zeitschrift für analyt. Chemie 1877 p. 334; Dingl. Journ. CCXXV p. 509.

2) H. Hager, Pharm. Centralhalle 1876 XVII p. 434; Dingl. Journ. CCXXIV p. 458.

3) Jahresbericht 1876 p. 597 und 602.

4) H. Marty, Compt. rend. LXXX p. 92; Chem. Centralbl. 1877 p. 603.

Lösung von Eisenchlorid. Bei Vorhandensein von Salicylsäure bildet sich ein violet gefärbter Ring.

F. Herrmann[1]) erhielt bei der Darstellung des Succinylobernsteinsäureesters aus dem Einwirkungsprodukte von Natrium auf Bernsteinsäureester als Nebenprodukt Salicylsäure in nicht unbeträchtlicher Menge.

Ueber die mercantilen Verhältnisse der Salicylsäure bringen die Handelsberichte von Gehe und Comp.[2]) folgende Mittheilungen. Die Salicylsäure erfuhr, trotz lebhaftem Bezug, einen zweimaligen kleinen Preisrückgang von je $^1/_2$ Mark pro Kilo. Für medicinische Zwecke ist der Bedarf gleich geblieben, dagegen hat der Verbrauch in der Technik zugenommen. Besonders wichtig ist die Salicylsäure für die Conservation der gegohrenen Getränke und namentlich des Bieres geworden. Die Erfahrung hat bewiesen, dass diejenigen Brauereien, welche den Zusatz der Säure im Gährbottich bewirkten, weit weniger bedürfen, als diejenigen, welche den Zusatz erst in den Fässern machen. Es bedarf im ersten Falle das Liter nur 60 Milligr., im letzteren 120—150 Milligr., um das Bier vor den Einflüssen der Temperatur während des Sommers zu bewahren. Ueberdies soll auch die unter Salicylsäurezusatz gewonnene Hefe sich weit kräftiger conserviren, als die ohne solchen. „Es scheint überdies — fährt der Bericht fort — der Gewinn nicht allein auf Seite der Brauer und Händler, sondern auch auf der des Publikums zu sein, denn das kleine Quantum Salicylsäure ist dem Organismus, und selbst dem schwächsten, sicherlich zuträglicher[3]), als die durch die saure Gährung des Bieres erzeugten Umsetzungsprodukte, deren Vorhandensein mit dem vulgären *terminus technicus* „Stich" bezeichnet wird."

Literatur.

1) Zur Streitfrage über das Kolbe'sche Salicylsäure-Patent. Mitgetheilt von F. von Heyden. Dresden 1877. R. v. Zahn's Verlag (bei der Redaktion des Jahresberichtes eingelaufen den 27. Januar 1877).

2) Weitere Mittheilungen zur Streitfrage über das Kolbe'sche Salicylsäure-Patent von F. von Heyden. Dresden 1877. R. v. Zahn's Verlag (eingelaufen d. 11. Juni 1877).

1) A. Herrmann, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 646.

2) Handelsbericht von Gehe und Comp. 1877 Septbr. p. 44.

3) Mit dieser Meinung dürften nun freilich viele unserer Leser nicht einverstanden sein; dass die Salicylsäure dem Organismus gegenüber sich so ganz indifferent verhalte, wird neuerdings von einigen unserer Kliniker stark in Zweifel gezogen. D. Redakt.

3) **Mittheilungen über neue Artikel, Preisveränderungen etc. aus der Chem. Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) in Berlin, Mai 1877 No. 10 (eingelaufen den 14. Juni 1877).**

Die Schriften 1 und 2 bringen eine Anzahl von Dokumenten und Briefen, die sich auf die Geschichte der Entdeckung der fabrikmässigen Darstellung der Salicylsäure beziehen; die Schrift 3 gibt eine ausführliche Uebersicht der Anwendungen der Salicylsäure im Gewerbe und Haushalt.

4) C. O. Cech, Phenol, Thymol und Salicylsäure als Heilmittel der Brutpest der Bienen. Heidelberg 1877. Carl Winter.

Nach den Versuchen und Erfahrungen des Verf.'s der vorliegenden Broschüre (eingelaufen den 23. April 1877) bewährt sich die Salicylsäure nicht nur als Heilmittel, sondern auch als Präservativmittel gegen die Brutpest der Bienen. Verf. hofft, dass das gegen die Brutpest mit grossem Erfolg angewendete Verfahren auch zur Bekämpfung der Seidenraupenkrankheiten anzuwenden sein werde[1]).

5) Gelegentlich eines Referates, welches J. Dumas in der *Académie des sciences* (im Juli 1877) über ein Werk von See über die therapeutische Wirkung der Salicylsäure erstattete, hatte der genannte Gelehrte den wunderlichen Einfall zu sagen, dass es den fremden (d. h. den deutschen) Chemikern gegenwärtig beliebe, in der Geschichte der Salicylsäure den Namen des Entdeckers derselben, Piria, zu unterdrücken, weil die Entdeckung der Salicylsäure in Frankreich, im Laboratorium von Dumas (*„sous ses yeux“*) gemacht worden sei. Nach einem Berichte von Tissandier (*La Nature*, 21. Juillet 1877 p. 126) soll Dumas sogar so weit gegangen sein zu behaupten: *„que l'oubli dont on cherche à envelopper le nom de* Piria *est le résultat d'une manoeuvre préméditée“*. Sieht man nun mit Genugthuung, mit welch' historischer Treue die neuesten Berichte über Salicylsäure von Rud. Biedermann und Osc. Döbner, von H. v. Heyden, von O. Holtz u. A. geschrieben sind und ohne Ausnahme der schönen Arbeit von Piria alle Ehre erweisen, so wird man angesichts der Dumas'schen Expectorationen unwillkührlich an das altfranzösische geflügelte Wort erinnert: *„Il n'y a ni sage, qui parfois ne rage“*. (Wr.)

Senföl.

E. Schmidt[2]) lieferte schätzbare Beiträge zur Kenntniss des Allylsenföles. Von den Verbindungen der Formel $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\CNS\end{matrix}\right\}$ kennt man bekanntlich zwei isomere, nämlich das Rhodanallyl und das Allylsenföl. Die Arbeit von G. Gerlich[3]) that dar, dass bei der Einwirkung von Bromallyl auf Schwefelcyankalium, sobald dieselbe sich

1) Zusatz von etwas (reinster) Salicylsäure zu dem Wasser, in denen Goldfische, Blutegel und Krebse aufbewahrt werden, soll die Sterblichkeit dieser Thiere merklich verringern. Bei dem Versandt der Fische (See- und Flussfische) und beim Einsalzen und Mariniren derselben (Heringe, Sardellen, Anchovis, russische Sardinen) ist die Anwendung der Salicylsäure gleichfalls indicirt.

2) E. Schmidt, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 187; Archiv der Pharm. 1877 VIII Nr. 1 p. 39.

3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1875 p. 650.

bei einer Temperatur von 0° vollzieht, nur Rhodanallyl und kein Senföl gebildet wird, dass dagegen letztere Verbindung sich sofort durch den Geruch bemerkbar macht, sobald die Flüssigkeit erwärmt wird. Es ist somit also der Nachweis geliefert, dass bei der künstlichen Darstellung des Allylsenföl zuerst das isomere Rhodanallyl gebildet wird und dieses erst durch die Anwendung von Wärme sich zu dem eigentlichen Senföle umlagert. Es schien dem Verf. nicht ohne Interesse, die Verhältnisse zu studiren, unter denen sich jener Körper aus der in den schwarzen Senfsamen vorhandenen Myronsäure bildet, resp. zu ermitteln, ob der Körper $\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ CNS \end{matrix}\right\}$, welcher nach den wichtigen Untersuchungen von Will und Körner[1]) sich nach der Gleichung



$$C_{10}H_{18}NKS_2O_{10} = C_6H_{12}O_6 + C_3H_5CNS + KHSO_4$$

durch die fermentartige Wirkung des Myrosins bildet, als reines Allylsenföl zu charakterisiren ist, oder ob auch hier bei niederer Temperatur der Bildung desselben die des isomeren Rhodanallyls vorhergeht, oder ob eventuell beide Körper gleichzeitig auftreten. Verf. hat diese Fragen durch Behandlung reinen myronsauren Kalis, dargestellt nach den Angaben von Will und Körner, bei einer Temperatur von 0° mit Myrosinlösung (filtrirtem Auszug von weissem Senf), zu entscheiden gesucht. Wurden beide Körper in verdünnten wässrigen Lösungen gemischt, oder gepulverter schwarzer Senf mit Eiswasser zum Brei angerührt, so trat nach kurzer Zeit der intensive Geruch nach Senföl auf, es war somit documentirt, dass also auch bei 0° die Zerlegung der Myronsäure sich unter Bildung von Allylsenföl vollzieht. Es zeigte sich jedoch bei einer weiteren Untersuchung, dass das so gebildete und durch Ausschütten mit Aether aus der wässrigen Lösung erhaltene Senföl kleine Quantitäten des isomeren Rhodanallyls beigemengt enthält. Wurde nämlich der nach dem freiwilligen Verdunsten der ätherischen Senföllösung bleibende Rückstand zunächst in der Kälte, dann unter Anwendung von Wärme mit alkoholischer Kalilösung behandelt, so gab die Flüssigkeit nach dem Eindampfen und Ansäuren intensive Rhodanreaktion auf Zusatz von Eisenchlorid. Da das Allylsenföl unter diesen Verhältnissen eine derartige Reaktion bekanntlich nicht liefert, so war somit gezeigt, dass bei der Zerlegung der Myronsäure bei niederer Temperatur gleichzeitig Senföl und das ihm isomere Rhodanallyl auftreten. — Ob bei einer noch unter 0° liegenden Temperatur gleichzeitig auch beide Körper auftreten, oder nur Rhodanallyl (vorausgesetzt, dass das Myrosin hier noch seine fermentartige Wirkung ausübt) hat Verf. vorläufig nicht entscheiden können. Es scheint jedoch das letztere zweifelhaft, da nach den Untersuchungen von Gerlich bei 0° noch keine Umlagerung des Rhodanallyls eintritt, somit also das durch Zerfallen der Myronsäure bei jener Temperatur gebildete Senföl

1) Annal. der Chemie u. Pharm. CXXV p. 260.

wol nicht erst als ein Umwandlungsprodukt des zunächst entstandenen isomeren Rhodanallyls zu betrachten ist.

E. Mylius[1]) macht Mittheilungen über das künstliche Senföl des Handels. Er untersuchte zwei Proben künstlicher Senföle, das eine von Heine und Co., das andere von Schimmel und Co., beide in Leipzig. Die Proben besassen eine bräunliche Farbe, welche hinreichend stark war, um auch den Senfspiritus zu färben, und einen keineswegs reinen Senfölgeruch. Beim Heine'schen Präparate war der Nebengeruch nicht allzusehr auffallend und konnte dasselbe zur Darstellung von Senfspiritus benutzt werden, obwohl Verf. von weiterer Verwendung zu diesem Zwecke in der Folge absehen will. Die andere Probe wurde nach einer näher beschriebenen Methode analysirt und darin 0,02 Proc. Blausäure, 0,8 Schwefelkohlenstoff, 92,2 Allylsenföl, 4,0 Polysulfide, wahrscheinlich Allyltrisulfid, und 3,0 Proc. unzersetzt nicht flüchtige stickstoffhaltige Schwefelkörper gefunden. Diese Untersuchung erklärt genügend, warum dieses künstliche Senföl sowohl im Geruche als auch in anderen Beziehungen von dem natürlichen wesentlich abweicht. Eine frühere Untersuchung des künstlichen Senföles, ausgeführt von Schacht, hatte eine nachtheilige Abweichung der Eigenschaften nicht ergeben; wahrscheinlich lag eine bessere Qualität vor, oder Schacht's Versuche sind nur mit kleineren Mengen Substanz angestellt worden. Verf. ist überzeugt, dass man bei Verarbeitung von 8—10 Kilo Senföl noch eine weit grössere Anzahl von fremden Beimengungen auffinden wird, als er bei 1 Kilo, das er zu seinen Versuchen benutzte, nachweisen konnte. Für praktische Zwecke bedarf es aber einer eingehenderen Untersuchung nicht, und Verf. glaubt zu dem Ausspruche berechtigt zu sein: Das künstliche Senföl des Handels ist keine einheitliche Substanz, und wenn sie auch als in Betracht kommenden wirksamen Bestandtheil nur Allylsenföl enthält, so ist seine Verwendung zu pharmaceutischen Zwecken nicht unbedingt zu empfehlen. Allein ebenso wenig ist es unbedingt zu verwerfen, vielmehr kann man mit Recht die Erwartung hegen, dass, wenn die Fabrikanten ihrem Produkte eine bessere, übrigens leicht ausführbare Reinigung angedeihen lassen und es möglich ist, trotzdem den Preis unter dem des natürlichen Senföles zu halten, das jetzt nur zu wohl berechtigte Misstrauen schwinden wird. In einer späteren Arbeit[2]) über die Möglichkeit des Nachweises von künstlichem Senföl in natürlichem, schlägt Mylius vor, an ein pharmaceutisches Senföl folgende Anforderungen zu stellen. Es muss farblos, klar und in Alkohol ohne Trübung löslich sein. Mit 3 Th. Wasser und 3 Th. Ammoniak von 10 Proc. bei 100° unter zeitweiligem Schütteln etwa $^1/_2$ Stunde digerirt, darf, so lange die Flüssigkeit heiss ist, nur eine unbedeutende flockige Masse ungelöst bleiben, keinenfalls aber bei Anwendung von 1 Grm. Substanz

---

1) E. Mylius, Archiv der Pharm. 1877 VII Nr. 3 p. 207; Chem. Centralbl. 1877 p. 328.

2) Archiv der Pharm. 1877 4. Heft p. 306.

die ungelöste Menge Oel die Grösse eines gewöhnlichen Tropfens erreichen. Das Reaktionsprodukt muss frei sein von Schwefelammonium. Nach dem Ansäuern darf die erhaltene Flüssigkeit keinen unangenehm auffallenden Geruch, in Sonderheit nicht nach Schwefelkörpern besitzen. Wenn ein Senföl so beschaffen ist, so enthält es nicht: Kohlenwasserstoffe, Schwefelkohlenstoff, fremde ätherische Oele, hochgegliederte Alkohole, Nitro- oder Halogen-Abkömmlinge der aromatischen Reihe, Kohlenwasserstoffsulfide und Hydrosulfide. Gelöst werden durch das Ammoniak, so dass sie übersehen werden können, nur Halogenderivate der Fettkohlenwasserstoffe und zusammengesetzte Aether. Das Vorhandensein der ersteren kann an dem Halogengehalt des ammoniakalischen Reaktionsproduktes erkannt werden nach vorbereitender Behandlung desselben mit Natriumcarbonat und Salpeter. (Direkt lässt sich Chlor in Folge des Rhodangehaltes nicht gut nachweisen.) Zur Auffindung von zusammengesetzten Aethern bedarf es einer grösseren Quantität Material und Anwendung von Destillationsapparaten. Es ist jedoch kaum anzunehmen, dass derartige Flüssigkeiten im Senföl vorkommen werden. Für natürliches Senföl können die Anforderungen ähnlich gestellt werden, nur muss man hier die Schwefelammonbildung unbeanstandet lassen, da dieselbe dem natürlichen Oel eigenthümlich ist[1]).

Bittermandelöl.

Ed. Lippmann und Jos. Hawliczek[2]) lieferten durch eine (im Laboratorium Alex. Bauer's in Wien ausgeführte) Untersuchung des natürlichen (und von der Blausäure befreiten) und des künstlichen (aus Toluol von Dr. Wilhelmi in Leipzig dargestellten) Bittermandelöles auf chemischem wie auf physikalischem Wege (durch Bestimmung der Dampfdichte) den Beweis, dass beide Oele in der That identisch sind.

Glycerin.

Statistik der Glycerinausfuhr[3]). Ueber die mercantilen Verhältnisse des Glycerins bringen die Handelsberichte von Gehe und Comp.[4]) folgende Mittheilungen. Die Summe der Preissteigerung in

---

1) Es sei hier die Notiz eingeschaltet, dass nach F. Schneider eine für die Praxis bisweilen werthvolle Eigenschaft des Senfmehles darin besteht, dass es, mit wenig Wasser angerieben, viele penetrante Gerüche zerstört; es eignet sich daher vortrefflich als Waschmittel der Hände nach dem Manipuliren mit Fischthran, Moschus, baldriansauren Salzen etc. (Schweiz. Wochenschr. für Pharm.; Pharm. Centralhalle 18. 118.)

2) Ed. Lippmann und Jos. Hawliczek, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1876 p. 1463; Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVIII Nr. 4 et 5 p. 208.

3) Vergl. Jahresbericht 1876 p. 612.

4) Handelsbericht von Gehe und Comp. in Dresden, 1877 April p. 69.

1876 betrug fast 50 Proc. Wenn sich auch die Preise für die Rohglycerine zur Zeit noch auf der höchsten Satzhöhe behaupten, so sind doch einige Anzeichen für Rückgang vorhanden; denn einige Sorten raffinirter wie destillirter Waare wurden bereits von den Fabrikanten, bei denen sich Vorräthe angehäuft haben mögen, unter der Parität der jetzigen Rohstoffpreise angeboten.

Der *Export Frankreichs* betrug in 1875

nach Deutschland	742,802	Kilo
„ Belgien	351,404	„
„ England	255,257	„
„ der Schweiz	290,578	„
„ den Vereinigten Staaten	523,125	„
„ anderen Ländern	302,188	„
Im Ganzen	2,465,354	Kilo zum Werthe von 1,109,409 Frcs.

Ein Haupthebel für das Aufwärtsgehen der Preise in 1876 waren grosse Ordres für Nord-Amerika, dessen Import

1,822,400 Pfund im Jahre 1876
gegen 1,015,000 „ „ „ 1875

in der That ein bedeutendes Plus zeigt. Hauptsächlich wurden nach Amerika die höchstgrädigen Sorten beider Qualitäten, der raffinirten wie destillirten, verlangt.

Salicin.

Ueber das Salicin bringen die Handelsberichte von Gehe und Comp.[1]) folgende interessante Notiz. In Folge der starken Nachfrage im Jahr 1876 haben in diesem Frühjahre die Preise für das geeignete Material zur Herstellung des Salicins, in erster Linie die Rinde der *Salix helix*, deren Inneres nach dem Eintrocknen röthlichgelb gefärbt ist, eine ganz exorbitante Höhe erreicht. Man musste sich daher auch mit der minder ergiebigen *Salix pentandra* begnügen. Es wäre zu wünschen, dass die grossen Eisenbahnverwaltungen zur Bepflanzung ihrer Bahndämme der *Salix helix* und *purpurea*, welche den Korbmachern ebensowohl dient, als die *S. fragilis* und *pentandra*, den Vorzug geben. Dann könnte der jetzt so gefragte und im Preise getriebene Artikel Salicin zu regelmässigen und wohlfeileren Preisen fabricirt und abgegeben werden.

Caffeïn.

P. Cazeneuve und O. Caillol[2]) empfehlen folgende Methode der schnellen Extraktion des Caffeïns. Zur Darstellung des

1) Handelsbericht von Gehe und Comp. in Dresden, 1877 Septbr. p. 89.
2) P. Cazeneuve und O. Caillol, Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVII Nr. 5 p. 199; Chemic. News 1877 XXXV Nr. 913 p. 220; Chem. Centralbl. 1877 p. 261; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 494; Dingl. Journ. CCXXIV p. 345.

Caffeïns benutzt man in der Regel den Thee, welcher davon mehr enthält als der Kaffee. Man pflegt zu diesem Zwecke den Thee mit heissem Wasser zu erschöpfen, die Auszüge mit basisch essigsaurem Blei und etwas Ammoniak zu versetzen, zu filtriren, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff zu behandeln, abermals zu filtriren und zur Krystallisation zu bringen. Die Verff. empfehlen statt dessen direkte Einwirkung von Kalk auf den Thee, wodurch er sehr befriedigende Resultate erhalten hat. Schwarzer Thee wird mit seinem 4fachen Gewichte siedenden Wassers übergossen; sobald die Blätter erweicht sind, setzt man das gleiche Gewicht frisch gelösten Kalk hinzu, mischt und trocknet das Ganze im Wasserbade ein. Der trockne Rückstand wird dann mit Chloroform erschöpft und das Chloroform abdestillirt. Man erhält auf diese Weise ein Gemenge von Caffeïn und einer harzigen durch Chlorophyll grün gefärbten Substanz. Diesen Rückstand nimmt man mit siedendem Wasser auf, filtrirt durch ein nasses Filter, dampft das Filtrat vorsichtig im Wasserbade ein und erhält sogleich eine schöne Krystallisation von weissem seideglänzendem Caffeïn. Legrip und Petit[1]) übergiessen Thee mit dem doppelten Gewicht siedenden Wassers, extrahiren das feuchte Pulver mit Chloroform, destilliren das Chloroform vom Auszuge ab und ziehen aus dem Rückstande mit kochendem Wasser das Caffeïn aus u. s. w.

Vanillin.

De Laire[2]) nahm in Frankreich ein Brevet auf die Darstellung von Vanillin durch Oxydation von Eugenol[3]).

Piperin.

P. Cazeneuve und O. Caillol[4]) machten Mittheilungen über die Extraktion und Bestimmung des Piperins im Pfeffer. Die Verff. haben das *Kalkverfahren*, welches sie zur Extraktion einer grossen Anzahl von Alkaloïden benutzt haben, auch auf das Piperin ausgedehnt. Man mischt den gepulverten Pfeffer mit seinem zweifachen Gewichte gelöschten Kalkes und einer hinreichenden Menge Wasser, um damit einen dünnen Brei zu erhalten. Man erhitzt das Ganze $^1/_4$ Stunde lang zum Sieden, wobei, wie sich die Verff. überzeugt haben, das Piperin in keiner Weise verändert wird. Dann trocknet man im

1) Legrip u. Petit, Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVII Nr. 7 p. 290.
2) De Laire, Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVIII Nr. 4 et 5 p. 238.
3) Vergl. Erlenmeyer, Jahresbericht 1876 p. 591.
4) P. Cazeneuve u. O. Caillol, Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVII Nr. 7 p. 290; Chem. Centralbl. 1877 p. 343; Chemic. News 1877 XXXVI Nr. 919 p. 10.

Wasserbade ein und erschöpft das zerriebene trockene Pulver in einem Deplacirungsapparate mit Aether. Der Aether wird dann zum Theil abdestillirt und der Rest der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei man grosse, schwach gelblich gefärbte Krystalle von Piperin erhält. Diese kann man nochmals aus Alkohol umkrystallisiren, um sie in Form grosser Prismen zu erhalten; doch ist bereits das Produkt der ersten Extraktion rein genug, um den Gehalt des Pfeffers an Alkaloid bestimmen zu können. Die Verff. arbeiteten mit 10 Grm. Pfeffer, verdunsteten schliesslich die ätherische Extraktion in einer gewogenen Schale und trockneten den Rückstand in der letzteren bei 100°. So erhielt man bei Sumatra-Pfeffer im Mittel von 4 Proben 8,10 Proc., bei schwarzem Singapore-Pfeffer 7,15 Proc., bei weissem 9,15 Proc. und bei Penang-Pfeffer 5,24 Proc. Der weisse Singapore-Pfeffer ist hiernach der an Piperin reichste, was sich durch das Nichtvorhandensein der indifferenten Samenschale erklärt.

Literatur.

1) Cl. Winkler (Bergrath, Prof. an der k. s. Bergakademie in Freiberg), Anleitung zur chemischen Untersuchung der Industrie-Gase. Zweite Abtheilung. *Quantitative Analyse.* Erste Lieferung (Erster Abschnitt: Operationen, Apparate und Geräthschaften). Mit 85 in den Text eingedruckten Holzschnitten und einer lithograph. Tafel. Freiberg 1877. J. G. Engelhardt'sche Buchhandlung (M. Isensee).

Der im vorigen Jahresberichte (1876 p. 614) besprochenen Qualitativen Analyse der Industrie-Gase des berühmten Verf.'s ist nun die „Quantitative Analyse“ und zwar die erste Lieferung derselben gefolgt. Dieselbe umfasst die Wegnahme der Gasproben (Saugrohre, Saugvorrichtungen, Sammel- und Aufbewahrungsgefässe), Bestimmung fester und flüssiger Beimengungen, die Absorptions- und Messapparate (Absorption von Gasen durch feste Substanzen, durch Flüssigkeiten, Apparate zum Messen), die Apparate zur Gasrechnungsanalyse.

Die erste Abtheilung des vorliegenden Werkes ist so allgemein verbreitet und von allen Fachgenossen mit solcher Freude aufgenommen worden, dass es ein überflüssiges Beginnen wäre, die Quantitative Analyse noch mit einigen empfehlenden Worten begleiten zu wollen. Ueber lang oder kurz wird Winkler's „Gasanalyse“ als einer der Grundpfeiler allgemein angesehen werden, auf welchem das des Umbaues in hohem Grade bedürftige Lehrgebäude der chemischen Technologie neu aufgeführt werden muss.

Nach Vollendung des trefflichen Werkes werden wir nochmals auf dasselbe in eingehender Weise zurückkommen.

2) Berichte der deutschen Preisrichter über die Centennialindustrieausstellung in Philadelphia, Berlin 1877, Expedition des Reichsanzeigers (der Bericht über die Chemikalien von Rud. von Wagner, Mitglied des Preisgerichtes über die chemische Gruppe); C. Heymann's Verlag.

3) Die chemische Industrie auf der Weltausstellung in Philadelphia 1876. Von Guido Goldschmidt (VII. Heft des amtl. österreich. Ausstellungsberichtes), Wien 1877. Faesy und Frick.

4) Pharmaceutische und technische Drogen und Chemikalien auf der Weltausstellung in Philadelphia 1876. Von Franz Wilhelm (IX. Heft des amtl. österreich. Ausstellungsberichtes), Wien 1877. Faesy und Frick.

5) Exposition internationale de Philadelphie en 1876. Section française. Rapport sur les Produits chimiques, par M. Kuhlmann fils. Paris, Imprimerie nationale 1877.

Herr Fr. Kuhlmann jun. (Sohn des illustren Veteranen auf dem Gebiete der chemischen Grossindustrie und des internationalen Ausstellungswesens) hatte als Mitglied der chemischen Jury der vorjährigen Centennialausstellung in Philadelphia Gelegenheit, die chemische Industrie der Vereinigten Staaten und der übrigen Culturländer der neuen und alten Welt genau kennen zu lernen. Seine Beobachtungen hat er in dem amtlichen Berichte niedergelegt, welcher über die Philadelphiaausstellung von Seiten des französischen Gouvernements publicirt wurde. Er enthält eine ziemlich vollständige Darlegung der Fortschritte in der chemischen Technologie seit der Wiener Weltausstellung von 1873.

6) Bericht über die Ausstellung wissenschaftlicher Apparate im *South-Kensington-Museum* zu London 1876; zugleich vollständiger und beschreibender Katolog der Ausstellung: mit Holzschnitten. Im Auftrage des k. grossbritann. Erziehungsrathes zusammengestellt von Rudolf Biedermann; London 1877.

7) C. O. Cech, die internationale Ausstellung wissenschaftlicher Apparate zu London. Mit besonderer Berücksichtigung der chem. Gruppe. Heidelberg 1876. Carl Winter.

8) Wörterbuch der Prüfung verfälschter, verunreinigter und imitirter Waaren mit Angabe des Wesens und der Erkennung der Aechtheit der Waaren. Bearbeitet und zusammengestellt von G. E. Alex. Schnacke (Handels-Chemiker in Gera). Mit vielen in den Text gedruckten Holzschnitten. Gera 1877. Schnacke's Verlag.

Eine recht gute und brauchbare Zusammenstellung, die in vielen Fällen den Hülfe- und Rathsuchenden nicht im Stiche lassen wird, in einigen Fällen ist dies der Fall; will man z. B. über Ultramarin nachlesen, so findet man bei Thonerde-Ultramarin die Angabe: *siehe* „Ultramarin“. Diesem Nachweis ist aber nicht entsprochen! Seltsamerweise hat der Verf. „Chlorkalk“ ausgelassen, während doch unterchlorigsaures Natron erwähnt ist. Der Artikel „Bier“ ist technologisch unrichtig, Bierwürze ist ja keineswegs ein Auszug des Malzes mit *kochendem* Wasser und die von dem Verf. unter Bierverfälschungen aufgeführten Stoffe sind zum grossen Theile Hopfensurrogate, obgleich er den Hopfen weder bei der Bierdefinition noch unter H. erwähnt. Dass Papaverin und Narceïn zu Verfälschungen des Bieres je verwendet worden sind, klingt unwahr-

scheinlich, Stärkezucker, Rübenmelasse und Glycerin, die der Verf. nicht mit aufführt, sollen dagegen, wie man sagt, häufiger zur Bierbereitung angewendet werden. Bei einer neuen Auflage wird der Verf. sicher vorstehende Bemerkungen nicht ausser Acht lassen. *βδ.*

9) Hermann W. Vogel (Prof. der Photochemie und Spectralanalyse an der k. Gewerbeakademie in Berlin), Praktische Spectralanalyse irdischer Stoffe, Nördlingen 1877. C. H. Beck'sche Buchhandlung.

In dem vorliegenden Buche gibt der Verf. eine Anleitung zur Benutzung der Spectralapparate in der qualitativen und quantitativen Analyse organischer und unorganischer Körper im Hüttenwesen, bei der Prüfung von Mineralien, Farbstoffen, Nahrungsmitteln (Wein und Bier), der Bestimmung der entfärbenden Kraft der Knochenkohle u. s. w. Es bedarf blos des Hinweises auf den Namen des geschätzten Verf.'s, um überzeugt zu sein, dass es sich hier um die Aufschliessung eines neuen Gebietes handelt, das die Beachtung und die Pflege aller chemischen Technologen in hohem Grade verdient.

10) G. K. Strott, Technische Chemie für das Bau- und Maschinenwesen. Mit besonderer Rücksicht auf Baumaterialien und deren Verarbeitung. Holzminden 1876. C. C. Müller.

11) Robert Bunsen, Gasometrische Methoden. Mit 70 Holzstichen. Zweite umgearbeitete und vermehrte Auflage. Braunschweig 1877. Fr. Vieweg und Sohn.

12) Agenda du Chimiste, 1877, à l'usage des Ingénieurs, Physiciens, Chimistes, Fabricants de Produits chimiques etc. Paris 1877. Paris et London. Hachette & Co.

13) Karmarsch-Heeren, Technisches Wörterbuch, 3. Aufl. ergänzt und bearbeitet von den Proff. Kick und Gintl. Mit gegen 2000 Holzschnitten. 17.—34. Lieferung. Prag 1877. Verlag der Bohemia.

14) Wöhler's Grundriss der organischen Chemie von Rudolf Fittig (o. Prof. der Chemie in Strassburg). Zehnte umgearbeitete Auflage. Leipzig 1877. Duncker und Humblot.

15) Ausführliches Lehrbuch der Chemie von H. E. Roscoe und C. Schorlemmer (Professoren der Chemie am Owens College). Erster Band: *Nichtmetalle.* Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen. Braunschweig 1877. Fr. Vieweg und Sohn.

16) Regnault-Strecker's kurzes Lehrbuch der anorganischen Chemie von Joh. Wislicenus (o. Prof. der Chemie in Würzburg). Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen und einer farbigen Spectraltafel. Neunte durchaus neu bearbeitete Auflage. Erste und zweite Lieferung. Braunschweig 1877. Fr. Vieweg und Sohn.

17) Kurzes Lehrbuch der Chemie nach den neuesten Ansichten der Wissenschaft. Von H. E. Roscoe. Deutsche Ausgabe unter Mitwirkung des Verf.'s bearbeitet von C. Schorlemmer. Fünfte verbesserte Auflage. Braunschweig 1877. Fr. Vieweg und Sohn.

18) Chemisch-technisches Repertorium. Uebersichtlich geordnete Mittheilungen der neuesten Erfindungen, Fortschritte und Verbesserungen auf dem Gebiete der techn. und industriellen Chemie mit Hinweis auf Maschinen, Apparate und Literatur. Herausgegeben von Emil Jacobsen 1875. Zweites Halbjahr. Berlin 1875. Rudolf Gärtner.

19) Zeitschrift für das chem. Grossgewerbe. Kurzer Bericht über die Fortschritte der chem. Grossindustrie. Herausgegeben von Jul. Post (in Göttingen). Berlin 1877. Robert Oppenheim. I. Jahrgang; II. Jahrgang Heft 1 und 2.

IV. Gruppe.

Glasfabrikation, Keramik und Cement.

A. *Glasfabrikation.*

Gerhard Ostländer[1]) (Glashüttendirektor) bespricht in ausführlicher Weise die Anfertigung der Glashäfen, das Antempern (Aufwärmen) derselben und die Temper- (Wärm-) Oefen.

Wilh. Dillinger[2]) (in Offenburg) veröffentlichte praktische Mittheilungen über die Anwendung von Gasöfen bei der Tafelglasfabrikation, die wir im Auszuge wiedergeben. Bekanntlich hat man schon vor Jahren die Bedeutung der Gasheizung für die Herstellung von Tafelglas erkannt und das von C. Schinz herrührende System zu Versuchen ausersehen. Der Verf., der nur nach dem genannten System gearbeitet und einen Schmelzofen mit 10 Häfen hergestellt hat, bei welchem sich durchaus keine Betriebsmängel mehr zeigen, unternimmt es nun, im Folgenden dessen Resultate nebst der Ofenconstruktion bekannt und dadurch Anderen eine Gelegenheit zu geben, die Erfolge ihrer Versuche damit in Vergleich zu bringen. Solchen Technikern gegenüber, welche noch gar keine Gasöfen einführten, hält es der Verf. jedoch für angemessen, vorausgehend jene Mängel hervorzuheben, welche bei Anwendung anderer verschiedener Gasöfen mehrseitig als nachtheilig geschildert wurden. Um denselben auch zugleich Gelegenheit zu bieten, den Unterschied der hauptsächlichsten Systeme kennen und deren Verwendbarkeit für die Tafelglasfabrikation selbst beurtheilen zu lernen, führt er die wesentlichsten derselben mit ihren Eigenthümlichkeiten auf.

a) Schinz wendet gepresste Luft durch Ventilatoren an zur Verbrennung des Gases sowohl, wie auch bei den Generatoren zur Gaserzeugung. Die Luft wird mit Abhitze des Schmelzofens erwärmt.

---

1) Gerhard Ostländer, Sprechsaal 1877 Nr. 45 p. 359; 46 p. 569.

2) Wilh. Dillinger, Dingl. Journ. CCXXIV p. 515; Sprechsaal 1877 Nr. 37 p. 285; 38 und 39 p. 302; Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1877 Nr. 48 p. 341; 44 p. 384; 45 p. 387.

b) Siemens hat natürlichen Luftdruck mittelst getrennt stehenden Kamins; derselbe erwärmt mit der Abhitze des Schmelzofens nicht nur die Luft, sondern auch das Gas, indem die Flamme abwechselnd auf der einen Seite des Schmelzofens eintritt, um auf der andern Seite desselben durch einen Kanal abzuziehen und diesen vorzuwärmen, bis die Gasflamme wieder von jener Seite her in den Schmelzofen geleitet wird.

c) Nehse[1]) benutzt auch natürlichen Luftdruck durch getrennte Kamine. Das Wechseln der Flamme ist dabei vermieden und wird hier mit der Abhitze des Schmelzofens nur die Luft erwärmt.

d) Boëtius wendet natürlichen Luftdruck an, stellt aber den Kamin über den Schmelzofen. Die Lufterhitzung geschieht durch jene Wärme, welche die Feuerungsräume der Generatoren an einen Mauerpfeiler abgeben, der die beiden Generatoren trennt und durch welchen die Luftkanäle geführt sind.

So vortrefflich sich die Siemens'schen Regenerativöfen für viele andere Zwecke bewähren, so ist doch durch Erfahrungen schon längst festgestellt, dass dieses System bei Verwendung für Tafelglasöfen mit wesentlichen Mängeln verbunden ist. Bei einem Schmelzofen für Tafelglas besteht nämlich die Anforderung nicht blos darin, einen sehr hohen Hitzegrad zu erzielen, sondern es muss vielmehr in der Wahl eines Systemes ebensosehr darauf Rücksicht genommen werden, dass die Eigenart desselben auch den Eigenthümlichkeiten dieser Fabrikation allseitig anpasst, was aber gerade bei den Regenerativöfen keineswegs zutrifft. In der Verarbeitung des geschmolzenen Glases muss der Schmelzofen auf eine niedrige Temperatur herabgebracht werden, besonders dort, wo Trommeln im Gebrauche sind, damit die Glasmasse die zum Anfangen entsprechende Consistenz erhält. Es liegt hierin ein wesentlicher Faktor zur Erhaltung der Reinheit des geschmolzenen Glases, welches verarbeitet werden soll, und jeder erfahrene Fachmann wird wissen, welche Nachtheile bei ungleichmässiger Ofenhitze entstehen. Das beständige Wechseln der Flammeneinströmung bewirkt nun aber, dass das Glas auf jener Seite zu heiss wird, wo die Flamme eintritt, und zum Anfangen somit zu weich, auf der Ausströmungsseite dagegen zu streng flüssig wird, weil das Glas dort durch das Eindringen der äussern Luft erkaltet. Die Mittelhäfen aber stehen immer in der Flamme, in welchen dann auch nicht lauteres Glas zu beschaffen ist.

Diesem Uebelstande wurde bei dem Nehse'schen Gasofen ziemlich abgeholfen; die Flammeneinströmung ist hier bleibend, es zieht sich die Flamme von der Mitte des Ofens aus seitwärts zwischen den Häfen hindurch, hinter welchen die Abhitze durch die Abzugskanäle abwärts und von da durch den Kamin weiter geführt wird. Zwischen diesen Ableitungskanälen wird durch die Erwärmungskanäle die Luft aufwärts zum Verbrennungsraume geleitet, wobei dieselbe erhitzt wird. So sinnreich dieser Lufterwärmungsapparat auch ist, theilt er doch wieder

---

1) Vergl. Jahresbericht 1876 p. 674.

denselben Nachtheil mit den Siemens'schen Gasöfen, welcher im Erkalten jener Kanäle besteht, die zur Lufterhitzung bestimmt sind. Wie schon angeführt, steht der Schmelzofen zur Zeit der Verarbeitung des geschmolzenen Glases in sehr gemässigter Temperatur. Der Druck der kalten Luft ausserhalb des Feuerungsraumes bewirkt das starke Einströmen der äussern Luft durch die Arbeitsöffnungen in den Schmelzofenraum, welche in der Arbeitszeit geöffnet sein müssen. Hiernach erkalten mit dem Ofen auch die Kanäle ganz bedeutend, welche für die Ableitung der Abhitze beziehendlich zur Lufterwärmung bestimmt sind, und die zur Gasverbrennung zuzuführende Luft ist somit nicht mehr ausreichend, zu erwärmen. Dieser Uebelstand führt dann beim Wiederbeginn der Schmelzzeit zur Nothwendigkeit, dass der Schmelzofen jeweils vor dem erstmaligen Einfüllen der Häfen mit dem Gemenge 3 bis 4 Stunden lang vorgeheizt werden muss, damit die erkalteten Lufterwärmungskanäle wieder entsprechend erhitzt werden. Darin liegt ein grosser Zeit- und Brennmaterialverlust, der sehr hoch anzuschlagen ist, weil hierbei die Erzeugung im Monate um eine ganze Schmelze sich verkürzt und der leere Schmelzofen lange Zeit ganz nutzlos geheizt wird.

Bei solchen Gasöfen hat aber auch erfahrungsgemäss die Witterung noch einen sehr nachtheiligen Einfluss, wodurch der Verlauf der Schmelze sich oft verändert und vielfach verzögert. Bläst der Wind nämlich direkt unter die Roste der Generatoren, so übt er einen grossen Druck auf den inneren Raum der Generatoren und des Schmelzofens aus, und die Verbrennung geht vortrefflich vor sich. Bei der entgegengesetzten Windrichtung aber bereitet derselbe dann einen Gegendruck auf die durch den Kamin ausströmende Luftsäule. Der rasche Zutritt der äusseren kalten Luft in die Generatoren wird dadurch gehemmt und die Verbrennung des Gas erzeugenden Brennstoffes unmöglich gemacht oder doch wenigstens sehr reducirt, wo dann eine grosse Verzögerung im Schmelzprocesse unausbleiblich erfolgen muss, weil das erforderliche Gas zur Beheizung des Schmelzofens unzureichend wird. Unter solchem Missstande kann die Regelmässigkeit des Geschäftsganges und die Sicherheit einer bestimmten Erzeugung nach Quantität und Qualität sich niemals ergeben, auch wenn der Betrieb in allen Theilen sonst makellos vor sich geht.

Absolut frei von allen diesen Mängeln ist dagegen das Gasheizungssystem von Schinz mit Anwendung gepresster von Luft, welches der Verf., wie erwähnt, ausschliesslich anwendete. Allerdings ist für den Ventilator eine Betriebskraft nöthig, welche da jedoch keinen Kostenaufwand verursacht, wo eine konstante Wasserkraft zur Verfügung steht. Ist eine solche aber nicht vorhanden, so muss eine Dampfmaschine für ein Pochwerk oder einen Kollergang ohnehin aufgestellt werden, welche dann auch für den Ventilatorbetrieb benutzt werden kann. Der Brennmaterialverbrauch wird hierdurch freilich erhöht, doch erhält man dafür einen regelmässigen und zuverlässigen Verlauf der Schmelzzeit und in Folge dessen eine gesicherte Produktion, welche

die Grundlage für das Gedeihen des Geschäftes bildet. Die Construktion dieses Schmelzofens mit 10 grossen Häfen ist folgende: Derselbe hat vier Generatoren, wovon beiderseits des Schmelzofens je zwei einen Pfeiler bilden und durch einen Zwischenraum von etwa 4 Meter Breite getrennt sind. Die Einfüllungsöffnungen derselben reichen bis zur Sohle des Hüttenraumes hinauf, und auf dieser Höhe ist durch ein Verbindungsgewölbe über diesem Zwischenraum eine Fläche für den Schmelzofen hergestellt. Die Generatoren stehen somit unter und der Schmelzofen über der Hüttensohle, während der Raum zwischen den zwei Generatorpfeilern eine Art Keller unter dem Schmelzofen darstellt. Unmittelbar an die vier Ecken des Schmelzofens anschliessend befindet sich je eine der vier Trommeln, welche auf den Generatoren ruhen und zwar so, dass jede Trommel einen Pfeiler auf jeder Ecke des Schmelzofens abgibt, in welchem dann über der Trommel je ein Luftwärmapparat eingemauert ist. Der Schmelzofen hat keine Tonne und die Bank desselben ist in der Mitte des Ofens etwa 10 Centim. höher als an der Langseite des Ofens. In zwei geschlossenen Reihen stehen je 5 Häfen im Schmelzofen, und zwischen beiden in der Mitte desselben ist ein Zwischenraum von etwa 15 Centim. für die mittleren Flammen. Die Häfen sind auf der Seite der Brustmauer nach unten stark verjüngt, wodurch dieselben oben an der Mauer anstehen, während unten auf der Bank zwischen der Hafenwand und der Brustmauer ein Raum für die Flamme hinter den Häfen bleibt. In der Mitte des Ofens auf beiden Seiten hinter den Häfen ist das Ablaufloch für das Herdglas, welches ganz beliebig in den Keller abgelassen werden kann. Die Abhitze wird aus jeder Ecke des Schmelzofens in die Trommeln geleitet, um dieselben während der Schmelzzeit glühend zu erhalten, und von den Trommeln aus führt ein seitwärtiger Kanal durch das Mauerwerk die Abhitze weiter hinauf zu den darüber eingemauerten Lufterwärmapparaten. Aus einem gemeinschaftlichen Kanal, welcher quer vor jeder der beiden Schmalseiten des Schmelzofens und unter den beiderseitigen Trommeln sich hindurchzieht, wird das Gas von je zwei Generatoren aufgenommen, dann in die drei Verbrennungsschlitze des Schmelzofens und zu den beiden Trommeln geleitet, wenn diese zur Arbeitszeit geheizt werden müssen. Ueber diesem Gaskanal liegt frei auf der Höhe der Schmelzofenkuppel zwischen den beiden Trommelpfeilern parallel eine Gussröhre, welche die erwärmte Luft durch die Ableitungsröhren zu den Verbrennungsschlitzen des Schmelzofens und zu den Trommeln führt. Hier kann mittelst Schieber die Luft und das Gas bis auf ein Minimum regulirt werden, wie es mit natürlichem Luftdruck zu erreichen unmöglich ist. Eine Erkaltung der Luftwärmapparate kann bei dieser Construktion niemals eintreten. Durch die Verwendung des Gases bei den Trommeln bleiben auch bei der Arbeitszeit die Generatoren in gleicher Wärme, welche andernfalls in der Temperatur sehr verlieren würden, da der Gasverbrauch in jener Zeit für den Schmelzofen allein sehr gering ist. Unmittelbar nach der Arbeitszeit kann daher mit dem

Einlegen des Gemenges sofort begonnen werden, denn während des Abnehmens der Walzen wird der Schmelzofen schon wieder in die ausgiebigste Hitze gebracht. Aus diesem Umstande ersieht man, wie die Leistungsfähigkeit dieses Ofens auch in dieser Richtung ausgenutzt werden kann, der ohnehin nie durch Witterungsverhältnisse Störungen erleidet und Zeit- und Brennmaterialverlust erfordert. Vorzügliche Wirkung ergeben die Flammen hinter den Häfen während des Schmelzens, wie auch zur Zeit der Arbeit. Das Glas erhält dadurch eine gleichmässige Consistenz und kann somit weder rauh noch windisch werden, weil hier die Wärme durch die geöffneten Arbeitslöcher sich herausdrückt, bei den anderen Oefen dagegen die kalte Luft in den Ofenraum hineindringt. Die Flammenvertheilung ist nur bei diesem System in der Weise ausführbar, dass man die Flammen beliebig an jedem Platze eintreten lassen kann, wo sie am nützlichsten zu wirken im Stande sind. Diese Vorzüge zusammengenommen verschaffen solche schwer wiegende Vortheile, dass diesen gegenüber der Brennmaterialverbrauch für den Ventilatorbetrieb mehr wie ausgeglichen wird, wenn dazu Dampfkraft nöthig ist. Die Form der Häfen ist nicht ohne Einfluss beim Schmelzen und nicht minder wirkt dieselbe, nach meinen Beobachtungen, auf die Reinheit des Glases. Diese Ofenconstruktion erfordert ohnehin schon eine besondere Form der Häfen, welche gerade so beschaffen ist, dass sie nach beiden Seiten hin wesentliche Vortheile hervorbringen muss.

Mit dem Schinz'schen Systeme machte der Verf. vor 17 Jahren schon den ersten Versuch bei einem Ofen mit zwei Häfen, welche Schinz selbst damals überall einführte. Bei gleich grossen Häfen und mit demselben Gemenge, welches gleichzeitig in einem Schmelzofen mit Rostfeuer in Verwendung war, wurde in dem Gasofen die Schmelzdauer um 6 Stunden verkürzt. Trotz diesem vorzüglichen Resultate konnte jener Ofen dennoch im Betriebe nicht erhalten werden, weil das Arbeitspersonal dafür im Verhältnisse zur Produktion zu gross war. Jener Ofen wurde mit Holz geheizt. Bei diesem Versuche hat jedoch Verf. die Ueberzeugung gewonnen, dass dieses System zur Tafelglasfabrikation sich vortrefflich eignet, wenn nämlich die Erzeugung mit einem Gasofen in den gleichen Umfang gebracht werden kann, welche ein gewöhnlicher Rostofen ergibt. Verf. versuchte es daher später in Kolbermoor (bei Rosenheim in Oberbayern) bei Torfverwendung mit einem Schmelzofen von 8 Häfen, neben welchem auch noch 4 Trommeln mit Gas geheizt wurden. Das Resultat damit war eine monatliche Erzeugung von 9200 Quadratmet. Tafelglas in 19 Schmelzen und bei folgendem Satze: 1500 Kilo weissen Sand, 467 Kilo Sulfat, 538 Kilo Kalk und 19 Kilo Kohle. Der Torf wurde über dem Schmelzofen durch abgehende Wärme vertrocknet, und erwies sich dieses Brennmaterial bei dieser Gasheizung als ganz vortrefflich geeignet für den Betrieb einer Tafelglasfabrik.

Auf Grund dieses Ergebnisses hat sich Verf. hierauf entschlossen,

in der Tafelglasfabrik Köflach (Steiermark) einen Schmelzofen nach demselben System mit 10 grossen Häfen zu erbauen, weil hier ohnehin auch eine Wasserkraft zur Verfügung stand. Als Brennmaterial dient die Braunkohle dieses Reviers, welche im Kohlenstoffgehalt gegen die Steinkohle an der Saar sich wie 24 zu 80 verhält. Der Heizeffect bei dieser Braunkohle wird aber noch durch den Gehalt von 14 Proc. gebundenem Wasser geschwächt, so dass deren Brennwerth gegenüber der Saarkohle wie 1 zu 4 angenommen werden muss. Es ist noch zu erwähnen, dass in Steiermark, wie auch allgemein in Oesterreich, ausschliesslich sehr hartschmelzender Quarz vorkommt, welchen die österreichischen Tafelhütten nur bei einem Zusatze von 60 bis 90 Proc. Sulfat schmelzen können. Während der Verf. den weissen Kieselsand von Penzberg in den Kolbermoorer Torfgasofen mit 31 Proc. Sulfat geschmolzen habe, brauchte er beim Köflacher Quarz 44 Proc. Sulfat. Verf. macht deshalb auf die Beschaffenheit dieses Materials aufmerksam, weil dieselbe auf die quantitative Erzeugung einen nachtheiligen Einfluss ausübt und beim Vergleiche mit der nachfolgenden Produktionsleistung des 10häfigen Ofens daher in Rechnung zu nehmen ist.

Auf Grund seiner Erfahrungen hat Verf. mit Rücksicht auf grosse Erzeugung und unter Beobachtung aller Umstände, welche auch auf die Reinheit des Glases wesentlich einwirken, diesen grossen 10häfigen Schmelzofen auf eine solche Höhe gebracht, dass nach der Betriebszeit von 5 Jahren auch nicht das Geringste daran zu verbessern war. Für eine ganze Schmelze brauchen die 10 Häfen dieses Schmelzofens 6471 Kilo Gemenge und Scherben zur Einfüllung. Daraus werden erhalten in Walzen für Tafelglas 4369,5 Kilo, Abfälle als Kappen und Nebel 1365 Kilo; das geschmolzene Glas einer Schmelze wiegt somit 5734,5 Kilo. Das Gewicht zwischen dem eingefüllten Material und jenem des geschmolzenen Glases differirt also um 736,5 Kilo, wonach sich in einer Schmelze durch Verflüchtigung und sonstigen Abgang der Verlust auf 11,38 Proc. beziffert. Ein Hafen erfordert also in einer Schmelze 647 Kilo Gemenge und liefert daraus 573 Kilo geschmolzenes Glas, woraus eine Tafelfläche von 79,5 Quadratmet. eingeschlossen des üblichen Uebermaasses erzeugt wird. 1 Quadratmet. Tafelglas $^4/_4$ (2 Millim.) stark hat in Köflach ohne Uebermaass ein Gewicht von 5500 Grm., mit dem Glasmacher-Uebermaass 5770 Grm. Die monatliche Erzeugung in 15 Schmelzen ergibt 86017,5 Kilo geschmolzenes Glas, woraus, nach Abzug der Abfälle (Kappen und Nebel) im Gewicht von 20475 Kilo, 65542,5 Kilo in Walzen für Tafelglas abgeliefert werden. Bei dieser Produktion hat der Schmelzofen nebst den vier Trommeln einen Brennmaterialaufwand von durchschnittlich 500 Tonnen Köflacher Braunkohle im Monat, wovon in der Arbeitszeit von 13 Stunden (vom Abgeben bis Glasmacherfeierabend 8 Tonnen, somit im Monat 120 Tonnen für den Schmelzofen und die vier Trommeln verwendet werden; die übrigen 380 Tonnen bedarf der Schmelzofen während der Zeit des Schmelzens im Laufe eines Monates. Die Betriebsperiode (Campagne)

eines solchen Schmelzofens hat eine Dauer von 12 Monaten ohne irgend welche Unterbrechung oder einer Reparatur.

Die Anwendung von Unterwind bei den Gasgeneratoren verleiht diesem Gasfeuerungssystem einen ganz besonderen Vorzug, weil die Gaserzeugung ganz genau nach Bedarf hergestellt werden kann. Den hohen Werth dieser Einrichtung hat auch Siemens dadurch anerkannt, dass er in neuester Zeit an Stelle des Unterwindes seine patentirten Dampfstrahlgebläse zur Benutzung bei Gasgeneratoren empfiehlt. Alle von ihm aufgeführten Vortheile, welche damit zu erreichen wären, bezweckt der gepresste Wind vollständig, welcher bei vorhandener Wasserkraft jedenfalls noch billiger ist als der Dampfverbrauch bei dem Siemens'schen Patent. Neben allen diesen Vorzügen, welche die Schmelzöfen des Schinz'schen Systemes nach des Verf.'s Construktion für die Tafelglasfabrikation ergaben, sind deren Anlagekosten keinesfalls höher als jene der Siemens'schen oder Nehse'schen Schmelzöfen. Bei Hohlglas- und Flaschenfabrikation sind dieselben schon längst in Verwendung und zwar in den erfreulichsten Resultaten. Alle Anhaltspunkte sind in den vorstehenden Mittheilungen über die Betriebsergebnisse des von dem Verf. construirten Schinz'schen Schmelzofens zu dem Zwecke gegeben, dieselben mit den Leistungen anderer Gasöfen vergleichen zu können. Er glaubt hiermit den Weg eröffnet zu haben, auf dem man endlich durch gegenseitige Aufklärung zu der Einsicht gelangen wird, welches Gasheizungssystem für die Tafelglasfabrikation die besten Erfolge aufweist. Verf. beschäftigt sich schon lange mit dem Gedanken, diesem Fabrikationszweig auch ein Gasheizungssystem mit natürlichem Luftdrucke ebenso anzupassen, wie er es mit dem Schinz'schen Systeme durchgeführt hat und kam zu der Ueberzeugung, dass sich hierzu das oben erwähnte System von Boetius vollständig eignet.

Eine vollständige Verbrennung lässt sich selbstverständlich nur bei geeigneter Mischung von Gas und Luft erreichen, wenn zugleich ihre Verbindung auch rasch stattfindet. Dies wird neben der Einfachheit des genannten Systemes hier ebenso vollständig erreicht, als es bei jedem andern Gasofen mit natürlichem Luftdrucke herzustellen möglich ist, und zwar mit weit geringeren Kosten für die Anlage dieses Schmelzofens. Zur besseren Handhabung *bei der Zuleitung von Gas und Luft* hat Verf. eine Vorrichtung angebracht, wodurch dieselbe genau zu reguliren ist, und man hat den Betrieb dieses Gasofens hierdurch vollständig in der Gewalt. Beim Verbrennungskanal vertheilt ein Apparat die warm einströmende Luft in mehrere Säulen, womit die Mischung von Gas und Luft bestens bewirkt und nebenbei noch eine rasche und innige Verbindung derselben hergestellt wird. Mit diesen Verbesserungen hat Verf. einen Schmelzofen construirt, bei welchem die Generatoren getrennt stehen und der vorerwähnte Zwischenpfeiler beseitigt ist. In den Wandungen der Generatoren nämlich ist ein System von Gussröhren eingemauert, welche zur Erwärmung der durchströmenden Luft dienen. Der

Wärmegrad derselben erhöht sich dadurch bedeutend, dass die eindringende Luft auf eine weit grössere Wärmfläche vertheilt ist als bei der Kanalleitung in dem massiven Mauerpfeiler. Selbstverständlich kann bei diesem Luftwärmapparat keine Erkaltung vorkommen, und beim Beginn der Schmelze wird daher der Schmelzofen sofort wieder in hohe Temperatur gebracht werden. Bei den Generatorrosten, wie bei den Einströmungsöffnungen zu dem Lufterwärmapparate ist vorzugsweise darauf Rücksicht genommen, dass sie bei stürmischer Witterung der Wind von keiner Richtung her fassen und dadurch Unregelmässigkeiten im Gange des Schmelzofens herbeiführen kann. Die Trommeln werden auch mit Gas und erwärmter Luft geheizt. Die Schmelzofenconstruktion wird genau beibehalten, wie sie bei gewöhnlicher Rostfeuerung im Gebrauche ist, nämlich mit einer tiefen Tonne, deren Mitte ein Sattel ausfüllt. In dieser sammelt sich das Herdglas, welches ganz beliebig in den Kellerraum abgelassen werden kann. An jener Stelle, wo sonst der Rost angebracht ist, befindet sich der Verbrennungskanal. Die Flamme tritt daher seitwärts aus der Tonnentiefe in den Schmelzofen, womit dieselbe im Ofenraume selbst eine längere Strömung erhält und somit vollständig ausgenutzt wird. Verf. geht dabei von der Ansicht aus, dass bei allen Schmelzöfen mit Gasheizung bei natürlichem Luftdrucke die frühere Ofenconstruktion beibehalten werden soll, weil sie in dieser längst bewährten Form bei Rostfeuerung aus den Erfahrungen mancher Menschenalter herausgewachsen ist. Mit der Einführung von Gasheizung gestalteten sich aber bekanntlich auch die Schmelzöfen anders, und welcher Glasfabrikant weiss nicht von Betriebsstörungen zu erzählen, welche ihm bei Einführung der Regenerativöfen allein durch Hafenbruch und Herdglas erwachsen sind, weil dabei auf den Glasablauf nicht gedacht wurde. Jeder Glasfabrikant wusste auch, dass es bei einem Ofen mit Rostfeuerung nöthig ist, die Häfen auf eine erhöhte Bank zu stellen, um einen heissgehenden Schmelzofen zu bekommen. Im Ofenraum selbst wurde dadurch ein Höhenunterschied zwischen der Rostfläche und dem Stande der Häfen hergestellt, wodurch die Flammenströmung eine raschere wurde und in Folge dessen eine bessere Verbrennung stattfand. Ausserdem erhielt die Flamme eine längere Strecke durch den Ofen, wobei die Stichflamme noch die Häfen berührte. Diese Vorrichtung entspricht durchaus den Grundsätzen der Technologie der Wärme, welche bei der Gasheizung ja ebenso gut zur Geltung kommen müssen, und es liegt somit gar kein Grund vor, jene Schmelzofenform für Rostfeuerung bei den heutigen Gasöfen nicht anzuwenden, nachdem sich dieselbe nach langer Zeit bestens bewährte und sich der Eigenart dieser Fabrikation in langem Zeitlaufe ganz nachgebildet hat. Bei allen bekannten Gasheizungssystemen mit natürlichem Luftdrucke wurde aber gerade darauf bisher gar keine Rücksicht genommen, weil man den Werth davon verkannte, und Verf. glaubt besonders in dieser Abweichung eine jener Ursachen zu sehen, welche manchem Glasfabrikanten bei Einführung der Gasöfen bedeutenden Schaden brachten und den Vortheil derselben bei Tafelglasfabrika-

tion für längere Zeit in Frage stellten. Aus diesen Gründen unterzog sich Verf. der Aufgabe, das beschriebene Gasheizungssystem mit Kamin der schon längst bewährten Schmelzofenconstruktion bei der früheren Rostfeuerung ganz genau anzufügen, damit beim Betriebe nur die Heizungsart neu ist und die Vortheile des bisherigen Ofenbaues mit jenen verbunden werden, welche die Gasheizung gegenüber der gewöhnlichen Rostfeuerung unzweifelhaft bietet.

Haben sich die Gasöfen mit Regeneratoren in dem Eisenhüttenwesen vollständig bewährt, so entsprechen dieselben eben zufällig den Manipulationen jenes metallurgischen Gewerbes, welche aber von der Glasindustrie sehr verschieden sind. Ferner ist ein Schmelzofen mit 8 bis 10 grossen Häfen für Tafelglas in der äusseren Form und nach dem inneren Raume ein Riese gegen die Dimensionen eines Schweissofens, wobei ausser dem hohen Hitzegrade sonst noch sehr wichtige Faktoren in Rücksicht zu nehmen sind. Wenn nun die Construktion eines Schweissofens der eintretenden Flamme einen langen Weg im Ofen selbst nicht bieten kann, so darf bei dem grossen Raume eines Tafelglasofens dagegen nicht ausser Acht gelassen werden, die Strömung der Flamme möglichst zu verlängern, damit die ausgiebigste Stichflamme auch dort noch wirkt, wo man den grössten Nutzen daraus zieht. Dem Verf. sind indessen Schmelzöfen für Tafelglas mit Gasheizung bekannt, bei denen die einströmende Flamme nur auf 1 Meter Länge den Raum des Ofens bestreicht; darin liegt doch offenbar ein grosser Verlust im Heizeffekt. Obschon die Abhitze in den Regeneratoren zwar auch noch Verwerthung findet, so ist dieselbe für die Lufterwärmung viel zu werthvoll, weil man sie jenem Gegenstande entzieht, welchem zu dienen dieselbe doch vor Allem die Bestimmung hat. Bei dem von dem Verf. construirten Kaminschmelzofen aber erhält die einströmende Flamme eine rotirende Bewegung durch den Ofenraum, und zwar in einer Länge von mehr als 4 Meter. Durch diese Ausnutzung wird noch die Stichflamme zur Wirkung gebracht, welche den höchsten Heizeffekt abgibt. Die Ausströmung der abziehenden Ofenwärme erfolgt durch die Arbeitsöffnungen direkt in den Kamin. Die vorerwähnte Art der Erwärmung des Luftstromes, welcher durch Gussröhren in den Generatorwandungen zum Verbrennungsraum geleitet wird, ist nur für Glasöfen kleineren Umfanges verstanden. Für grosse Schmelzöfen mit 10 Häfen fällt jener Lufterwärmapparat ganz weg, weil hier genug Raum dafür geboten ist, die Luftkanäle im unteren Theile der durchglühten Hafenbank (Gefäss) des Schmelzofens anzulegen, worin die hindurchströmende Luft auf hohe Temperatur gebracht wird. Durch diese Vorrichtung ist ein neues Gasheizungssystem eigens für die Tafelglasfabrikation geschaffen worden, bei welchem allen Umständen dieser Fabrikation vollständig Rechnung getragen ist. Neben den Betriebsvortheilen dieses Ofens stellen sich dessen Herstellungskosten in keinem Falle höher, als sich solche bei Anlage eines gewöhnlichen Rostfeuerungsofens mit Kamin ergeben, weil die Ofenconstruktion nicht geändert wird und die dabei erforderlichen Gusstheile, aus einigen Schiebern

bestehend, kaum erwähnenswerth sind. Bei der Ausführung solcher Kamingasschmelzöfen erwachsen daher weitere Kosten einzig nur durch die zwei erforderlichen Generatoren. —

C. Nehse[1]) (in Dresden) ist mit mehreren der im Vorstehenden besprochenen Auseinandersetzungen Dillinger's nicht ganz einverstanden. Obgleich Letzterer die Mängel der mit natürlichem Zug arbeitenden Gasöfen besonders hervorhebt und dagegen die Oefen mit gepresster Luft bevorzugt, so scheint es doch, als wenn die erwähnten Mängel auch beim Betriebe der Oefen mit Ventilation nicht gänzlich vermieden worden seien, weil Dillinger nach einer langjährigen Praxis die Gasöfen mit Schornsteinzug als vortheilhaft und die Anwendung derselben empfiehlt. Dies kann für den, der mit Zugöfen arbeitet, nur eine Befriedigung sein; denn wenn auch die Gasöfen mit gepresster Luft vollständig ihren Zweck erfüllen und hinsichtlich der Ersparung an Brennstoff und Erzielung hoher Temperatur auf gleicher Stufe mit den Zugöfen stehen, ja in mancher Hinsicht besser sein mögen, so ist doch gerade die Benutzung irgend welcher Maschinenkraft zum Betriebe von Gasöfen keine leicht zu lösende Aufgabe, wenigstens nicht für die Allgemeinheit deutscher und österreichischer Hütten, um die eingeführten Zugöfen zu verdrängen. Ausserdem sei das, was Dillinger in seiner Umänderung der Boetius'schen Oefen anstrebt, nichts Neues, mit Ausnahme vielleicht der Anwendung von eisernen Röhren in den Wandungen der Generatoren, und da sei es denn doch einfacher und sicherer, die Luftcirculation einfach so beizubehalten, wie Boetius dieselbe im Mauerwerk der Generatoren und in der Bank des Ofens angeordnet hat. Aber abgesehen von der Anwendung der eisernen Röhren sei die Art der Erwärmung der Luft wie bei Boetius'schen Oefen nur ein Hilfsmittel, wobei die Wärme dem Feuer selbst entzogen wird, und deshalb nur bei Steinkohlenfeuerung ausführbar, weil hier die Gase überhaupt mit verhältnissmässig hoher Temperatur entweichen. Wie wesentlich jedoch die Wiedergewinnung der Wärme der dem Ofen entweichenden Gase ist, die bekanntlich bei Boetius frei in die Atmosphäre entweichen, kann Verf. dadurch constatiren, dass er unter sonst gleichen Verhältnissen mit seinen Ofenanlagen 20—25 Proc. an Kohle erspare; dies wurde dadurch erzielt, dass die Generatoren direkt an den Ofen angebaut wurden; man kann dabei auf die einfachste Art Luft und Gas reguliren und ohne Schwierigkeiten den Abzug des Heerdglases bewerkstelligen, genau so wie es Dillinger empfiehlt, nur dass man die zur Verbrennung der Gase erforderliche Luft, anstatt vom Generator aus, durch die abgehenden Gase des Ofens in den Regenerationskanälen erwärmt und den Bedingungen für Ersparung an Brennmaterial besser genügt.

Es werde wol einleuchtend sein, dass es nicht rationell sein kann die Trommeln während der Schmelze zu heizen, da dadurch Verlust bedingt wird, welcher durch den Schmelzofen aufgebracht werden muss;

---

1) C. Nehse, Sprechsaal 1877 Nr. 49 p. 313.

es ist überhaupt zwecklos, da zum Aufwärmen der Trommeln während des 3—4stündigen Kaltschürens genügend Zeit erübrigt wird, besonders wenn man die Vorsicht gebraucht, die Trommeln während der Schmelze gut zu verschliessen. Der Betrieb der Trommeln bei des Verf.'s System lässt sich mit Gasfeuer einrichten, indem man das denselben zugeführte Gas mit heisser Luft in Berührung bringt, die man den Regenerationskanälen des Ofens entnimmt; Verf. arbeitet also in den Trommeln bei der Arbeit unter ebenso günstigen Verhältnissen, wie am Ofen während der Schmelze; wenn er nun demnach 20—22 Schmelzen im Monat liefert, so ist das wohl ein Resultat, was jeden Fabrikanten zufrieden stellen wird. Jedenfalls berechtigen den Verf. — wie er meint — seine ausgeführten Ofenanlagen zu der Annahme, dass die von Dillinger vorgeschlagenen Abänderungen der Boetius'schen Oefen von dem Verf. schon in rationeller Weise ausgeführt und dabei die besten Resultate erzielt worden seien. —

Die in der Glasindustrie schon so häufig ventilirte Frage nach der Anwendbarkeit des Kochsalzes (und Chlorkaliums) zur Herstellung des Glases[1]) ist in neuerer Zeit von Nehse[2]) wieder angeregt worden. Dadurch wurde P. Weiskopf[3]) veranlasst, aus seiner Praxis schätzenswerthe Mittheilungen zu machen, die sich auf gute mit Kochsalz erzielte Resultate beziehen. Verf. hatte eine Hütte zu verwalten, welche in der Nähe bedeutender Steinsalzlager situirt war, so dass 1 Ctr. (56 Kilo) Steinsalz 2,4 Mark bis auf die Hütte geliefert kostete, während sich der Preis der Soda auf 22 Mark und der der Potasche auf 24—26 Mark stellte. — Die Verwendung von Glaubersalz war, trotzdem nur ordinäres Grünglas erzeugt wurde, auf Wunsch der Fabrikbesitzer, welche unter einer früheren Leitung kostspielige, verunglückte Versuche damit gemacht hatten, ausgeschlossen; ausserdem banden zahlreiche Contrakte mit Potaschelieferanten an die Verwendung dieses Produktes. Die Erzeugung beschränkte sich ausschliesslich auf Mineralwasserflaschen, welche bei einer bestimmten Form (Rohitscher) ein österreichisches Maass (1,415 Liter) halten mussten und nicht schwerer als $^1/_2$ Pfund (280 Grm.) sein durften. Die Flaschen wurden vom Hüttenmagazin auf offenen Wagen, ohne Strohzwischenlagen, ungefähr eine Viertelstunde auf höchst schlechter Strasse, verführt, gingen, vom Ofen bis zur vollendeten Füllung gerechnet, zwölf Mal durch die Hand, und es durfte kaum Wunder nehmen, dass bei der ausserordentlichen Dünnwandigkeit dieser Flaschen sich ein Bruchcoëfficient von 35 Proc. ergab. Dazu kam noch, dass die Flaschen zur Aufnahme eines stark moussirenden, natürlichen Säuerlings dienten, der viele davon zertrieb. Es handelte sich also in erster Linie darum, ein möglichst elastisches

---

1) Vergl. H. E. Benrath, Glasfabrikation 1875 p. 48 und Fr. Knapp, Lehrbuch der chem. Technologie, 3. Aufl. 1871 Bd. II 1. Abtheil. p. 25.
2) Sprechsaal 1876 Nr. 52.
3) P. Weiskopf, Sprechsaal 1877 Nr. 2 p. 11.

Glas zu erzeugen, was durch einen bis auf 20 Proc. des Quarzgehaltes vermehrten Kalkzusatz gelang. (Es ist dies, nach der Meinung des Verf.'s ein neuer Beweis für die Richtigkeit der Behauptung, dass Kalk, in richtiger Menge zugesetzt, die Sprödigkeit des Glases vermindert.) Dann musste aber darauf gesehen werden die theueren Alkalien durch das billige, leicht zu beschaffende Material nach Möglichkeit zu substituiren.

Die Oefen enthielten zwölf Häfen à 150 Pfund und waren nach altem böhmischen System auf Holzfeuerung gebaut; Schmelzzeit 22 Stunden. Als Verf. die Leitung der Hütte übernahm, wurde folgender Glassatz benutzt:

Sand . . .	100 Pfd.
Potasche . .	35 „
Soda . . .	5 „
Kalk (gebr.) .	10 „

Verf. änderte den Satz, in Ermangelung eines genügenden Sodavorrathes und in Anbetracht alter, schlecht construirter Oefen, sofort in folgenden um:

Sand . . .	110 Pfd.,	später 110 Pfd.
Potasche . .	20 „	„ 10 „
Soda . . .	8 „	„ 15 „
Kochsalz .	5 „	„ 5 „
Kalk (gebr.)	21 „	„ 21 „

Das Glas war in 20 Stunden lauter und bedeutend widerstandsfähiger als das nach den früheren Mitteln dargestellte. Sein nächster Schritt galt nun einer möglichst grossen Verwendung des Kochsalzes. In Leng's Handbuch fand er folgenden, von Kirn[1]) angegebenen Glassatz:

100 Pfd. calcinirte Potasche,
50 „ Kochsalz,
75 „ Kalk,
300 „ Sand,
200 „ Glasabfälle.

Das Gemenge schmolz, nach Kirn's Angaben, nach 22 Stunden. Sofort reducirte Verf. die Gewichtsmengen in

100 Pfd. Sand,
34 „ Potasche,
25 „ Kalk,
17 „ Kochsalz.

---

1) Leng, Handbuch der Glasfabrikation, Weimar 1854 p. 327. (H. Kirn's viel zu wenig bekannte *Originalabhandlung* über die Verwendung des Kochsalzes in der Glasfabrikation befindet sich im Journ. für techn. und ökonom. Chemie XVII p. 149; ein Auszug davon, correkter als der in Leng's Handbuch, ist Prechtl's Encyklopädie VI. Bd. 1835 p. 584 einverleibt. — In J. Dumas, Handbuch der angewandten Chemie, Nürnberg 1832 Bd. II p. 635 findet sich ein Satz zur Herstellung von Fensterglas von Marcel de Serres angegeben, aus 100 Sand, 71 Kochsalz und 71 Kalk bestehend; ein ähnlicher Satz in Loysel, Glasmacherkunst, Frankfurt a/M. 1818 Bd. II p. 217. D. Redakt.)

Der Zusatz der Scherben sollte, wie üblich, bis zuletzt aufgehoben werden. Der Versuch führte jedoch zu einem ganz unbefriedigenden Resultate. Das Glas blieb sitzen, schmolz nicht, wurde körnig und teigig, und war nicht aus dem Hafen zu entfernen. Nun wurde der Hafen mit Glasscherben, als dies fruchtlos war, mit Soda gefüllt, und nur nach vieler Mühe gelang es, den Hafen wieder so rein zu bekommen, dass das gewöhnliche Gemenge wieder darin geschmolzen werden konnte. Im Laufe der Zeit versuchte Verf. folgende Glassätze

	neuer Oefen	alter Oefen
Sand . .	110 Pfd.	110 Pfd.
Kalk . .	21 „	21 „
Kochsalz .	18 „	15 „
Soda . .	25 „	20 „
Potasche .	— „	8 „
Scherben .	20 „	20 „

Das Glas schmolz in zwanzig Stunden lauter, besass eine blassbläulich-grüne Farbe und war von grosser Resistenz, so dass sich der Bruch auf wenig mehr als 10 Proc. verminderte. Während die Arbeiter früher als bei altem Ofen, klagten, dass sich das Glas wegen seiner grossen Weichheit schlecht ausarbeite, dasselbe auch, wie leicht erklärlich, am Boden ringelig war, kamen diese Unannehmlichkeiten bei dem Salzglase nie wieder vor; ebenso vermehrte sich die Produktion der Flaschen, da jeder Arbeiter pr. Hafen 2 bis $2^1/_2$ Schock mehr ausarbeiten konnte. Eine eigenthümliche Erscheinung, die Verf. hierbei wahrgenommen, dürfte vielleicht einigen praktischen Werth haben und sei hier erwähnt. Die Scherben, obwohl sie gewaschen wurden, führten doch manchmal Strohhalme mit. Während bei den früheren Glassätzen ein sichtbarer Einfluss des in den Hafen gekommenen Strohes nicht bemerkbar war, genügte beim Salzglase schon ein Strohhalm, um dem Glase eine schmutziggelb-grüne Färbung zu ertheilen. —

P. Weiskopf[1]) bringt Mittheilungen über das Spinnen des Glases. Wie weit unter Umständen die Elasticität eines so spröden Körpers, wie das Glas ist, gehen kann, dafür liefern zwei Modifikationen desselben deutliche Beweise, das sogenannte Hartglas, welches nichts anderes ist als ein sehr gut bei Ausschluss der atmosphärischen Luft gekühltes Glas, und das gesponnene Glas, welches seine hohe Elasticität auch wieder nur dem Umstande verdankt, dass es durch die ganze Masse seines Körpers ganz gleichmässig gekühlt ist; da diese Masse eine relativ sehr geringe ist, so findet diese gleichmässige Kühlung ohne weitere Beihilfe in der Luft statt. Dass dem so ist, lässt sich leicht beweisen: Erwärmt man gesponnenes Glas nur gelinde und wirft es in kaltes Wasser, so zerfällt es in ein feines Pulver. Das Glasspinnen (über welches be-

1) P. Weiskopf, Deutsche Industriezeit. 1877 p. 286; Sprechsaal 1877 Nr. 33 p. 250; Industrie-Blätter 1877 Nr. 35 p. 319; Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1877 Nr. 31 p. 245.

reits früher [1]) Notizen gegeben wurden) scheint schon lange bekannt zu sein, denn schon die altvenetianischen Glasmacher machten aus über der Lampe zu feinen Fäden ausgezogenen Glasstäbchen die sogenannten gewickelten Perlen. Zu Ende des vorigen Jahrhunderts vervollkommnete man das Glasspinnen, indem man die heissgemachten Glasstäbchen mit ihrem einen Ende an die Garnhaspel befestigte und durch fortwährendes Umdrehen der Haspel einerseits und Erhitzung des Glasstäbchens andererseits das Glas zu langen dünnen Fäden zog; das so gesponnene Glas liess sich abhaspeln und wurden die Fäden in Frankreich und Venedig zu brocatartigen Stickereien, in Böhmen zu Haarschmucknadeln, Brochen etc. verarbeitet. Ueber dem Brenneisen liess sich dieses Glas kräuseln und man machte schwarze und weisse Perrücken daraus. Diese Glasfäden waren jedoch noch ziemlich dick und spröde und die spitzen, sich leicht abtrennenden Fragmente verursachten bei den Trägern leicht Augenentzündungen und Geschwüre. Jules de Brunfaut gebührt das Verdienst, durch Einführung einer Methode zur Erzeugung sehr feiner, elastischer Glasfäden der Glasspinnerei eine Zukunft geschaffen zu haben, obwohl die von Brunfaut erfundene Verspinnung des Glases schon früher wenn auch nicht allgemein, geübt wurde. Leng erwähnt in seinem 1835 erschienenen Handbuche der Glasfabrikation, Deuchar habe eine Thermometerröhre auf einem Rade von 3′ Umfang, welches in der Minute 600 Umdrehungen machte, in einer Stunde zu einem 90000′ (?) langen Faden gezogen. Mögen auch diese Zahlen etwas hoch gegriffen sein, jedenfalls liegt in der von Deuchar angewendeten Methode das Fundament zu Brunfaut's Verfahren. Ob Brunfaut die Spinnmethode Deuchar's kannte, ist fraglich; zu Lebzeiten des Ersteren war dem Verf. Deuchar's Versuch noch nicht bekannt. Unstreitig aber ist die Erzeugung von Glaswolle Brunfaut's Erfindung. Das Verfahren Brunfaut's [2]) ist folgendes. Aus einer von geeignetem Glas gefertigten Glastafel werden schmale, ca. 25 Centim. lange und 3 bis 4 Millim. breite Streifen mit dem Diamanten geschnitten. Vor der Glasbläserlampe sitzt der Glasspinner, in der rechten Hand ein Holzstäbchen, in welches eine Holzspitze befestigt ist, in der linken Hand das zu verspinnende Glasstückchen. Er erhitzt in der Oxydationsflamme der Glasbläserlampe das Glasstäbchen zur Rothglut, die Spitze des Holzstäbchens schwach, vereint die letztere mit dem glühenden Ende des Glasstäbchens und wirft mit raschem Schwung den sich ziehenden Glasfaden auf das in Bewegung gesetzte Spinnrad und erhitzt allmälig das Glasstäbchen weiter. Der sich bildende Faden wird auf das Spinnrad aufgehaspelt. Reisst der Faden durch Luftzug oder unachtsames Erwärmen des Glasstäbchens, so wird er rasch von Neuem mit dem Holzstäbchen aufgenommen und auf das Rad geschnellt. Das Spinnrad

1) Jahresbericht 1872 p. 408; 1875 p. 706.

2) Vergl. H. E. Benrath's Veröffentlichungen über Glasgespinnst, Jahresbericht 1875 p. 706.

ist ein eisernes Rad von 160 Centim. Durchmesser, welches durch eine Uebersetzung mit einer Schnelligkeit von 300 Touren pro Minute bewegt wird. Der Radkranz besteht aus Pappe. Die Stärke des Fadens beträgt nach Messungen von Prof. Kick in Prag 0,006 bis 0,012 Millim. Das Abhaspeln des gesponnenen Fadens seiner ganzen Länge nach ist bisher nicht gelungen; man durchschneidet den um das Rad gesponnenen Faden an einer Stelle mittelst eines Glasstückchens und erhält dadurch Glasfäden von der Länge, welche dem Umfange der Glastrommel entspricht. Das gesponnene Glas wird geflochten zu Uhrketten, Rosetten, Stickereien, selbst, mit Seide oder Baumwolle gemischt, zum Verweben benutzt. Das gelockte Glas wird in der Weise dargestellt, dass man zwei Glasstäbchen von verschiedener specifischer Härte zusammenlegt und einen gemeinsamen Faden wie vorher beschrieben spinnt. Durch die ungleiche Zusammenziehung der Glastheilchen beim Erkalten ringelt sich das Glas und bildet Locken. Diese Locken kehren, ausgezogen, stets wieder zu ihrer frühern Form zurück. Dieses gelockte Glas, aus zwei in der Härte nur wenig von einander abweichenden Gläsern dargestellt, auseinander gekämmt und durcheinander geworfen, gibt die Glaswolle, wie solche zum Filtriren, als Mittel gegen Gicht und Rheumatismus etc. verwendet wird. Brunfaut wurde im Jahr 1872 von der österreichischen Regierung auf 10 Jahre als Wanderlehrer engagirt, um in den böhmischen Glasindustriebezirken Gablonz und Tannwald das Glasspinnen zu lehren. Nach dreijähriger Thätigkeit starb er. Es bestehen jetzt in den vorgenannten Bezirken 146 Glasspinnereien und schätzt man die jährliche Erzeugung von Glasgespinnsten auf 70,000 bis 80,000 fl., wovon der grösste Theil auf Glaswolle entfällt, welche ein ziemlich ausgedehnter Handelsartikel geworden ist. Der Verdienst eines Glasspinners, der Glaswolle erzeugt, beträgt täglich bei fleissiger Arbeit zwischen 50 Kr. und 1 fl. 50 Kr. ö. W.; die Schmuckarbeiter verdienen das 4- bis 6fache. 1 Kilo Glaswolle wird je nach der Feinheit des Gespinnstes vom Arbeiter für 30 bis 60 fl. geliefert, 1 Kilo Glasfäden für 30 bis 35 fl., eine Hutfeder für 80 Kr. bis 5 fl., eine Hut- oder Busenschleife für 50 Kr. bis 3 fl., eine Chemisette für 1 fl. 50 Kr. bis 50 fl., eine Quaste für 50 Kr. bis 5 fl., gestickte Sophakissen für 5 bis 100 fl., eine Uhrkette für 30 Kr. bis 1 fl. Ausserdem werden ganze Hüte, Schlafschuhe, Beduinen, Ueberwürfe, Muffs (die sehr warm halten), Morgenschuhe und verschiedene andere Modeartikel aus Glaswolle gefertigt. —

E. Peligot[1]) veröffentlicht Studien über die Zusammensetzung des antiken Glases und Krystallglases. Die Analyse verschiedener Glasgegenstände, welche bei Autun aufgefunden wurden und wahrscheinlich aus dem zweiten Jahrhundert stammen, ergab folgende Resultate:

---

1) E. Peligot, Compt. rend. LXXXIII p. 171; Monit. scientif. 1877 Nr. 421 p. 93; Bullet. de la soc. d'encouragement 1877 Nr. 2 p. 64; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 89.

Kieselsäure	66,7	67,4	70,9	69,4
Kalk	5,8	2,7	7,9	7,1
Thonerde, Eisen- und Manganoxyd	2,8	5,4	4,5	2,8
Natron und Kali	24,7	24,5	16,7	20,7
	100,0	100,0	100,0	100,0

Fast alle analysirten Gläser enthalten gleichzeitig Kali und Natron, ein Beweis, dass die Asche von Seepflanzen zu ihrer Bereitung gedient hat. Im Vergleich mit den heutigen Glasarten sind die antiken sehr kalkarm, und überdies findet sich dieser Kalkgehalt so zu sagen zufällig in dem Glase, denn nirgends wo ist in den alten Beschreibungen der Glasbereitung von einem direkten Kalkzusatz die Rede. Die Alten stellten das Glas durch Zusammenschmelzen gewisser Sandarten mit Salpeter oder Asche dar und diese unreinen Materialien führten selbst den Kalk, der zur Erzeugung eines haltbaren Glases nöthig ist, in die Mischung ein. Was das antike Krystallglas anbelangt, so zeigt Verf. durch rationelle Interpretation der Texte, dass das bleihaltige Glas der Alten den Namen Krystall nicht verdient. Kein Text kann beweisen, dass diese Gläser neben Bleioxyd Kali enthielten und folglich eine dem Flint-Glas der Engländer ähnliche Zusammensetzung besassen; es ist im Gegentheil sehr wahrscheinlich, das sie einfach durch Bleisilicate gebildet waren. —

F. Primke[1]) fand bei der Analyse eines stark isolirenden Glases aus Glasgow (einer Glasglocke) Zahlen, die mit dem früher von Berthier bei der Analyse eines aus London bezogenen optischen Glases bis auf den Natrongehalt übereinstimmen: Es fanden sich

	Glockenglas	Berthier
SiO_2	58,45	59,2
K_2O	9,23	9,0
Na_2O	3,74	—
PbO	28,01	28,2
CaO	0,06	—
MgO	0,05	—
Fe_2O_3	0,47	0,4
MnO	—	1,0
	100,0	97,8

Es folgen daraus, wenn man von den Verunreinigungen absieht, nachstehende Verhältnisse:

SiO_2	58,88
K_2O	9,28
Na_2O	2,77
PbO	28,18
	100,00

Als Satz für die Herstellung dieses Glases empfiehlt der Verf.

1) F. Primke, Dingl. Journ. CCXXV p. 174.

Bergkrystall	10000
reines Kaliumhydroxyd .	1880
„ Natriumhydroxyd	830
Mennige	4840
Arsenige Säure . . .	18

A. Frank[1]) (in Charlottenburg) machte über das amerikanische Pressglas folgende Mittheilung. Von den jetzt in grösseren Mengen nach Berlin kommenden gepressten amerikanischen Biergläsern wurden in des Verf.'s Laboratorium durch Herrn Caplan Proben analysirt, welche nachstehende Zusammensetzung ergaben:

	Kieselsäure	75,00
	Eisenoxyd	0,19
	Thonerde	0,11
	Manganoxyduloxyd .	0,38
	Kalk	5,18
	Magnesia	0,52
Rest:	Alkalien (Natron) . .	18,62
		100,00

Eine direkte Alkalibestimmung ergab: 18,52 Proc. Natron. Das specifische Gewicht des Glases ist 2,486. Wie die Analyse zeigt, ist das amerikanische Glas sehr weich — leichtschmelzig — zusammengestellt und würde, in Folge seines hohen Alkaligehaltes, sich gegen Chemikalien wenig wiederstandsfähig zeigen. Ebenso geht aus der Analyse hervor, dass die von den amerikanischen Glashütten für diese Art Gläser benutzten Rohstoffe durchaus nicht besser resp. reiner sind als die den deutschen Hütten zur Disposition stehenden. Der Eisengehalt von 0,19 Proc. weist auf einen weniger reinen Sand hin, als es z. B. die in der Lausitz vorkommenden Glassande sind, von denen der noch nicht einmal als Ia. klassirende Bernsdorfer 0,03 Proc. Eisenoxyd enthielt. Da nun Kalkstein und Soda, welche letztere die Vereinigten Staaten ja meist von Europa beziehen, hier ebenso rein zu haben sind als in Amerika, so liegt durchaus kein Grund für die Annahme vor, dass deutsche Hütten nicht ein ebenso gutes Glas schmelzen könnten. Volle Bewunderung und Beachtung der Glastechniker verdient aber die von den Amerikanern angewandte Pressform, welche in solcher Vollendung und Präcision in europäischen Werkstätten kaum, in deutschen jedenfalls nicht hergestellt werden.

Paul Ebell[2]) (im Fr. Knapp'schen Laboratorium in Braunschweig) hat seine Arbeiten über das Glas[3]) fortgesetzt und gibt in seiner neuesten Veröffentlichung die Resultate seiner Untersuchungen über die Krystallisation von Metalloxyden aus dem

1) A. Frank, Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1877 Nr. 46 p. 366.
2) Paul Ebell, Dingl. Journ. CCXXV p. 70 und 168 (in kurzem Auszuge Chem. Centralbl. 1877 p. 632).
3) Jahresbericht 1874 p. 519; 1876 p. 638.

Glase[1]). In des Verf.'s früher veröffentlichten Studien über die Natur des Glases ist eine Reihe von Thatsachen niedergelegt, welche den Beweis liefern, dass dasselbe im glühenden Fluss ein kräftiges Lösungsmittel ist für viele Körper, die in der Glasfabrikation eine Rolle spielen, sowie dass diese im Zustande der Lösung vom Glase aufgenommenen Körper beim Erkalten unter günstigen Umständen sich in mancherlei Formen wieder ausscheiden und so eigenthümliche, zum Theil technisch wichtige Erscheinungen bewirken. In *erster* Linie handelte es sich um die wichtige Thatsache von der Löslichkeit von Metallen als solchen im feurigflüssigen Glas und deren Ausscheidung durch Erkalten, womit das Färben des Glases mit Silber, mit Gold, mit Kupfer, die Entstehung von Aventurin und Hämatinon zusammenhängen. In *zweiter* Linie galt es der Löslichkeit von Metalloxyden, Thonerde, Eisenoxyd, Manganoxyd, Chromoxyd, Zinnoxyd und deren Ausscheidung in krystallinischer Form. Die vorliegende *dritte* Mittheilung, unmittelbar an den Inhalt der vorigen anknüpfend, verfolgt das Verhalten des Glases als Auflösungsmittel gegen einige weitere Oxyde (Kieselerde, Kalk, Baryt), dann gegen Schwefelmetalle (Schwefelnatrium), endlich gegen Salze (Natriumsulfat, Calciumphosphat und Kryolith). Obwohl die Untersuchung mit diesem Schritt den Boden des zwingenden Beweises verlässt — insofern die mit den genannten Körpern erzielten Ausscheidungen sich nicht mehr isoliren und analytisch bestimmen lassen — so sind nichts destoweniger die Ergebnisse doch von der Art, dass sie eingehendere Mittheilungen rechtfertigen.

1. *Verhalten des Glases mit überschüssiger Kieselerde.* Man schmolz den auch in den früheren Versuchen[2]) benutzten Satz für weisses Glas von Hautefeuille[3]) mit steigendem Zusatz von reinem gewaschenen Quarzsand in drei Stufen. Die drei mit überschüssigem Quarz vermischten Glassätze wurden im hessischen Tiegel bei strengstem Koksfeuer im gemauerten Windofen niedergeschmolzen, öfter umgerührt und nach der in völliger Weissglut eingetretenen vollständigen Läuterung einer möglichst langsamen Abkühlung — durch Schliessen des Zuges und Bedecken des Tiegels und Feuers mit Asche — unterworfen. Die drei Mischungen bestanden aus:

---

1) H. E. Benrath bringt im Sprechsaal 1877 Nr. 47 p. 378 ein kritisches Referat über P. Ebell's obige Arbeit.

2) Jahresbericht 1876 p. 639.

3) Dieser Satz enthält:

	Grm.
Sand	150,0
Kreide	35,5
Calcinirte Soda . . .	80,0
Potasche	14,0
Salpeter	20,0
	299,5

I.	350	Grm.	Satz nach Hautefeuille oder	100	Gew.-Th.
	150	„	Quarzsand	42,86	„
II.	250	„	Satz nach Hautefeuille oder	100	„
	170	„	Sand	66,67	„
III.	135	„	Satz nach Hautefeuille oder	100	„
	160	„	Sand	118,67	„

Durch den erhöhten Versatz an Kieselerde nimmt der an sich so gut und leichtschmelzende Satz abweichende Eigenschaften an: Schon die erste Mischung verlangte eine bedeutende höhere Temperatur zum vollständigen Fluss. Es erfolgte ein schwach gefärbtes, in seinem Aussehen äusserst ansprechendes Glas. Beim Probenziehen gab es lange feine Fäden; es war augenscheinlich sehr zäh, spinnbar und unterschied sich wesentlich in dieser Richtung von dem aus dem Hautefeuille'schen Satze für sich geschmolzenen Glase. Trotz sehr langsamer Abkühlung fand keinerlei Ausscheidung durch Krystallisation statt, das Glas war vollkommen klar und lauter geblieben. Ebenso verhielt sich die zweite Mischung, nur dass sie noch um einen Grad zähflüssiger erschien. Erst bei der dritten Mischung traten bei der verlangsamten Abkühlung krystallinische Ausscheidungen auf. Das aus dieser Mischung erschmolzene Glas kam zwar noch vollkommen in Fluss, war aber derart strengflüssig und in lange weisse seidenglänzende Fäden spinnbar, dass man eher geschmolzenen Quarz als Glas vor sich zu haben meinte. Gezogene Proben erstarrten vollkommen durchsichtig, nur mit einem schwachen Stich ins Grüne. Die bei langsamer Abkühlung erfolgte Krystallisation ging von der Oberfläche aus vor sich; eine grosse Zahl von mehr oder weniger deutlichen krystallinischen Bildungen schied sich aus, von wachsartigem Ansehen, strahlig, milchglasartig, undurchsichtig, an der Oberfläche des erstarrten Glases etwas stumpfe regelmässige Sechsecke bildend und in hohem Grade dem in Hohöfen sich mitunter absetzenden Tridymit ähnlich. Es gelang trotz wiederholter Versuche nicht, diese Krystalle zu isoliren, die Analyse musste daher unterbleiben. Hingegen ergab die Analyse einer Probe der Glasmasse, einschliesslich der krystallinischen Ausscheidungen, die folgenden Zahlen:

Kieselsäure . .	88,3
Thonerde . . .	2,8
Kalk	3,4
Rest (Natron) .	5,5
	100,0

wonach auf 54 Atome Kieselerde (SiO_2) 1 Atom Thonerde, 2 Atome Kalk und 3 Atome Natron, zusammengenommen 6 Atome Basen kommen; dabei ist noch zu bemerken, dass der Kieselsäuregehalt eher zu gering gefunden ist.

Betrachtet man nun diesen überwiegend grossen Gehalt des Glases an Kieselsäure, so erscheint es nicht gerade wahrscheinlich, dass sie von der so geringen Menge an Basen ihrem ganzen Umfange nach chemisch gebunden sei; nach dem hohen Betrage der Kieselerde und Verhalten des Glases im Fluss ist es wohl gerechtfertigter anzunehmen, dass ein grosser

Theil Kieselerde einfach aufgelöst in dem Glase vorhanden ist. Von verschiedenen Seiten ist hervorgehoben, besonders von Benrath, dass bei den Entglasungen hauptsächlich die Kieselsäure sich in Krystallen ausschiede. Wie die obigen Schmelzungen ergaben, ist dies nur bis zu einem gewissen Grade der Fall. Gläser mit hohem Kieselsäuregehalt entglasen im Gegentheil verhältnissmässig schwer — eine Thatsache, auf die auch Otto Schott[1]) bereits hingewiesen hat.

2. *Verhalten des Glases mit überschüssigem Kalk.* Auch von Kalk wie von der Kieselerde und anderen Metalloxyden verträgt das Glas bedeutende Zusätze, ohne seine allgemeinen Eigenschaften einzubüssen. Folgende Mischungen wurden versucht:

a) 100 Th. Satz nach Hautefeuille
100 „ Kalkhydrat.
b) 100 „ Satz nach Hautefeuille
200 „ Kalkhydrat.

Beide Mischungen geben bei höherer Temperatur vollständig geläuterte Gläser. Die Schmelze a erstarrt bei schneller Abkühlung durchsichtig, bei langsamer nimmt sie dagegen ein steinartiges Ansehen an. Dünnschliffe lassen unter dem Mikroskop in durchscheinender Grundmasse weisse Ausscheidungen von lang gestreckten Formen erkennen. Die Schmelze b verhält sich ganz ähnlich, nur sind die Ausscheidungen massenhafter und das geschmolzene Glas ist wie Wasser dünnflüssig, kurz; es zieht keine Fäden mehr. Bei dem völlig gleichen Verhalten von Grundmasse und Krystallen lag auch hier eine Trennung und nähere Untersuchung der Ausscheidungen ausser dem Bereiche der Möglichkeit.

3. *Verhalten des Glases mit überschüssigem phosphorsaurem Kalk.* Der phosphorsaure Kalk wird in Form von gebrannten Knochen seit langem zur Darstellung von emailartigen Gläsern in der Glasmacherkunst benutzt. Das sogenannte „Beinglas“, ein durchscheinendes milchweisses, die verschiedenste Verwendung findendes Produkt, ist das bekannteste. Ein Zusatz von 10 bis 20 Proc. gebrannter Knochen zu einem gewöhnlichen Hohlglase führen es bereits in Milchglas oder Beinglas über. Beim schnellen Erkalten erstarrt es farblos durchsichtig; beim Anwärmen läuft das Glas dann plötzlich milchig an und hat somit eine gewisse Analogie mit dem Kupferrubin und den verwandten Gattungen von Glas. Ein Schmelzversuch mit 30 Thln. gebrannten Knochen auf 100 Thle. Glas liess erkennen, dass die Beinasche nur schwierig von dem schmelzenden Glase aufgenommen wird; diese Schwierigkeit liegt hauptsächlich in der verhältnissmässig grossen Leichtigkeit der Beinasche, vermöge welcher sie auf dem geschmolzenen Glase schwimmt und sich daher erst nach längerem Rühren auflöst. O. Schür[2]) schlägt vor, die Knochenasche durch Guano zu ersetzen — den von ihm ange-

1) Jahresbericht 1875 p. 673.
2) Jahresbericht 1862 p. 349.

führten Resultaten nach, mit gutem Erfolg. Im vorliegenden Falle erschien es jedoch vortheilhafter, ein Produkt von bestimmter Zusammensetzung zu verwenden; man wählte daher phosphorsauren Kalk, aus einer ammoniakalischen Chlorcalciumlösung mit phosphorsaurem Natrium ausgefällt, und setzte dieses bei der Schmelzung in folgendem Verhältniss zu:

300 Thle. Glasbrocken von weissem Glase
40 „ phosphorsaurer Kalk.

Das Gemisch schmolz leicht und vollständig nieder; rasch gezogene Proben erscheinen farblos durchsichtig, beim Anwärmen wurden sie plötzlich durch die ganze Masse milchweiss, in Folge der Bildung einer feinen weissen Trübung. Sehr langsam erkaltete Proben erschienen ebenfalls getrübt, aber von weniger milchigem Ansehen, die Ausscheidungen sind gröber, unter dem Mikroskop deutlich in der Grundmasse sichtbar, von geringerer Wirkung in Bezug auf die Lichtzerstreuung, weil zugleich weniger zahlreich. In einer *zweiten* Schmelzung wurde der Gehalt an phosphorsaurem Kalk erhöht im Verhältniss von

300 Thle. Glasbrocken von weissem Glase auf
60 „ phosphorsauren Kalk.

Das gut geläuterte Glas wurde zu einem Antheil aus dem Tiegel gegossen, so dass die Abkühlung aus dem hochglühenden Zustande eine sehr plötzliche war; es war farblos klar und lief dann beim nochmaligen Erwärmen milchweiss mit sehr feiner mikroskopischer Trübung an. Der grössere Antheil blieb im Tiegel zurück und erkaltete mit diesem sehr langsam. Er nahm ein wesentlich anderes Aussehen an, als der vorige. Wenngleich das Glas immerhin noch einigermaassen milchig erschien, so war die Trübung doch weniger dicht und geschlossen; man konnte schon mit blossen Augen deutlich in einer wenig getrübten Grundmasse gröbere Ausscheidungen wahrnehmen. Sehr bestimmt trat dies im Dünnschliff unter dem Mikroskop hervor: In einer fast durchsichtigen Grundmasse sieht man zahllose eingebettete Krystalle, theils lang gestreckt, theils rundlich, die ohne Zweifel bei grösseren Dimensionen durchsichtig erscheinen würden.

Ueber die Natur dieser Ausscheidungen hat von jeher wenig Zweifel bestanden. Man hat diese Ausscheidungen aus derartigen Gläsern stets für phosphorsauren Kalk erklärt, ohne jedoch, wie es scheint, einen positiven Beweis dafür zu erbringen. Dass es mit dieser Anschauung in der That seine Richtigkeit hat, ist in folgender Weise experimentell nachgewiesen. Ein Dünnschliff mit deutlich wahrnehmbaren Krystallen wurde mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure digerirt und nach längerer Einwirkung unter das Mikroskop gebracht. Die Krystalle waren bis auf unbedeutende Reste (wohl die nicht hinreichend blos gelegten) vollständig verschwunden, während die umgebende Glasmasse nur wenig von der Säure angegriffen erschien. In der verdünnten Chlorwasserstoffsäure liess sich Phosphorsäure und Kalk mit Bestimmtheit nachweisen. Aus diesem Verhalten nahm man Anlass zu einem Versuch, den

chemischen Bestand der krystallinischen Ausscheidungen quantitativ zu bestimmen — nur im umgekehrten Sinn, wie dies mit den Metalloxyden der vorigen Abhandlung geschehen. Während dort die Glasmasse mit Flusssäure entfernt wurde und die Krystalle ungelöst zurückblieben, bleibt hier die Glasmasse und die Krystalle werden gelöst: 6,682 Grm. feingepulvertes Glas wurden mit verdünnter Salzsäure in der Kälte längere Zeit digerirt, dann filtrirt, das Filtrat verdampft, um die etwa vorhandene, aus dem Glase stammende, geringe Menge von Kieselsäure unlöslich zu machen. In der nach Abscheidung der Kieselerde erhaltenen Lösung ist die Thonerde als phosphorsaure Thonerde gefällt und die darin vorhandene Menge Phosphorsäure der direkt bestimmten Phosphorsäure zugezählt. Der Kalk wurde in der essigsauren Lösung mit oxalsaurem Ammoniak von der Phosphorsäure getrennt und als Aetzkalk gewogen. Im Filtrat ist die Phosphorsäure (mit Magnesiamixtur) als pyrophosphorsaure Magnesia bestimmt. 6,682 Grm.-Glas lieferten mit Salzsäure behandelt:

Grm.		
0,113	phosphorsaure Thonerde	= 0,0655 Grm. Phosphorsäure
0,009	Kieselsäure	
0,180	Kalk und	
0,2595	pyrophosphorsaure Magnesia	= 0,1659 Grm. Phosphorsäure.

Es waren demnach in der Lösung enthalten 0,0655 + 0,1659 = 0,2314 Grm. Phosphorsäure, und hat man in Procenten:

Phosphorsäure	3,457	in der Lösung enthalten.
Kalk	2,694	in der Lösung enthalten.
Kieselerde	0,135	in der Lösung enthalten.
Alkali, ungelöster Rückstand etc.	93,714	
	100,000	

Die von der verdünnten Chlorwasserstoffsäure gelösten Quantitäten Phosphorsäure (0,2314 Grm.) und Kalk (0,180 Grm.) stehen nicht in dem Verhältniss wie in dem beim Schmelzen zugesetzten Phosphat $Ca_3(PO_4)_2$, sondern im Verhältniss von 1,97 CaO : P_2O_5. Wenn man erwägt, dass ein wenn auch kleiner Theil des Kalkes von mit aufgeschlossenem Glase herrührt, so scheint — so weit die gefundenen Zahlenwerthe als Anhaltspunkt gelten können — die Ausscheidung nicht mehr dreibasischer phosphorsaurer Kalk zu sein, sondern ein Salz mit weniger Basis. Soviel geht jedoch unwiderleglich daraus hervor, dass die Krystalle phosphorsaurer Kalk sind, welcher als solcher vom Glase bei hoher Temperatur gelöst wird und beim Erkalten je nach den Umständen in verschiedener Form auskrystallisirt.

Der Verf. erwähnt noch einer Beobachtung, welche gelegentlich der Schmelzung des Beinglases gemacht wurde. Während die Phosphorsäure im Allgemeinen schwer reducirbar ist, scheint sie doch als Bestandtheil des Glases im feurigen Flusse weniger Widerstand zu bieten. Theile eines mit Kohle in Berührung gekommenen Milchglases färbten sich intensiv schwarz — eine Veränderung, die wohl auf eine Bildung

von Phosphorcalcium zurückzuführen ist. Ein direkter Versuch bestätigte in der That diese Auffassung. Als man in geschmolzenes weisses Glas (Satz von Hautefeuille) Phosphorcalcium in Stücken eintrug und so lange umrührte, bis alles gleichmässig geflossen war, so entstand — obwohl ein Theil des Zusatzes verbrannte — ein Glas von demselben Ansehen, wie das erwähnte, zufällig erhaltene. Die mikroskopische Untersuchung liess darin einen dichten Schleier von intensiv schwarzen Ausscheidungen in einer fast farblosen Grundmasse erkennen.

4. *Mit Kryolith geschmolzenes Glas.* Der phosphorsaure Kalk (gebrannte Knochen) wird bekanntlich in neuerer Zeit zur Darstellung von emailartig getrübten Gläsern oft durch Kryolith ersetzt. Nach den bekannten Angaben von Benrath wird ein solches Glas erhalten beim Zusammenschmelzen von 1 Th. Kryolith mit 2 Th. Sand; es entsteht unter Entweichen von Fluorsilicium ein Milchglas, worin Benrath[1]) fand:

Kieselsäure . .	70,01
Thonerde . .	10,78
Natron . . .	19,21
	100,00

Es gelang ihm nicht, darin Fluor nachzuweisen. Nach seiner Ansicht ist dasselbe in Verbindung mit Silicium entwichen; die Ausscheidungen in dem Glase rühren nach ihm von Thonerde her; er betrachtet sie als krystallisirte Thonerde. Richters[2]) dagegen findet einen beträchtlichen Fluorgehalt in dem Kryolithglase und hält die Anwesenheit des Fluors für eine Bedingung der milchigen Beschaffenheit. Es ist bereits früher gezeigt, in welcher bedeutenden Menge die Thonerde (60,2 Proc. vom Glase) gelöst werden kann, ohne dass ein derartiges Verhalten wie des Kryolithmilchglases eingetreten wäre. Im Gegentheil, die Thonerde ist sehr schwer zur Ausscheidung zu bringen, so schwer, dass Verf. selbst die von O. Schott (gelegentlich seiner Arbeiten über die Krystallisationen des Glases) als Thonerde angeführten Krystalle, da eine Analyse derselben nicht vorliegt, auf ihr blosses optisches Verhalten hin nicht für Thonerde anerkennen kann. Immerhin blieb die Frage noch eine offene, ob ein Fluorgehalt die weissen Ausscheidungen bedingt, und woraus diese bestehen.

Folgendes Gemisch nach den Angaben von Benrath wurde bei Gelbrothglut niedergeschmolzen:

1 Th. Kryolith
2 „ Sand.

Die Gemengtheile schmolzen schon bei verhältnissmässig niederer Temperatur zusammen. Grosse Mengen von Fluorsilicium entwichen unter starkem Blasenwerfen des geschmolzenen Glases. Nach 2stündigem

---

1) Jahresbericht 1869 p. 330.
2) Jahresbericht 1869 p. 333.

Schmelzen und fleissigem Umrühren wurden einige Proben gezogen. Sie erstarrten farblos durchsichtig, wenigstens bei rascher Abkühlung; durch Anwärmen bis zur Erweichung wurden sie plötzlich durch die ganze Masse trübe durch äussert feine weissliche, selbst unter dem Mikroskop kaum erkennbare Ausscheidungen. Der im Tiegel äusserst langsam erkaltete Rest des Glases zeigte ein verschiedenes Aussehen. Das Glas war, wenn auch noch milchig, immerhin nicht so intensiv weiss wie die gezogenen und nachher erhitzten, also zum Anlaufen gebrachten Proben. Im Dünnschliff unter dem Mikroskop löst sich das Glas in eine wenig getrübte Grundmasse mit rundlichen wavellitartigen Ausscheidungen einer krystallisirten weissen Substanz auf. Die qualitative Analyse dieses Glases ergab mit Bestimmtheit einen Fluorgehalt. Bei Behandlung des feingeriebenen Glases mit Schwefelsäure entwich Kieselfluorwasserstoffsäure. Die quantitative Bestimmung ergab 1,74 Proc. Fluor.

Es ist bereits erwähnt, dass beim Niederschmelzen Ströme von Fluorsilicium entweichen; der grössere Antheil des Fluors im Kryolith musste nach den Ergebnissen der quantitativen Bestimmung abgeschieden und konnte nur ein kleiner Rest noch zurückgeblieben sein. Dieser kleine Rückstand an Fluor lässt sich jedoch ebenfalls noch entfernen. Das oben beschriebene milchige Glas wurde mit Quarzmehl gemengt und abermals niedergeschmolzen. Es entwich aufs Neue Fluorsilicium gasförmig, aber erst nach mehrstündigem Schmelzen bei hoher Temperatur gelangte das bis dahin Blasen werfende Glas zu völlig ruhigem Fluss. Gezogene Proben erstarrten durchsichtig mit einem geringen Stich ins Grüne; zum Anlaufen waren sie in keiner Weise mehr zu bringen; selbst der im Tiegel gebliebene, sehr langsam erkaltete Rückstand blieb vollständig klar. Die qualitative Prüfung des so gewonnenen Glases ergab die Abwesenheit von Fluor; der letzte Antheil desselben musste in Verbindung mit Silicium als Fluorsilicium entwichen sein. Es ist damit nachgewiesen, dass der Fluorgehalt für die Bildung des Kryolithmilchglases eine entscheidende Bedingung ist, und es handelt sich nur noch darum zu untersuchen, in Verbindung mit welchen Metallen das Fluor sich befindet. In Verbindung mit Calcium als Fluorcalcium kann es wohl nicht vorhanden sein; denn als Flussspath wird dieses seit Langem in der Glastechnik als Flussmittel benutzt, ohne dass beim Verschmelzen mit diesem Stoffe die Entstehung von Milchglas beobachtet wäre. In gleicher Weise ist vom Fluornatrium abzusehen; dieses Salz ist in Wasser löslich, während die krystallinischen Ausscheidungen im Kryolithmilchglase darin unlöslich, nur von kochenden Säuren aufgenommen werden. Ferner liesse sich annehmen, dass die Fluorwasserstoffsäure zunächst in Verbindung mit Kieselsäure getreten sei und damit Kieselfluorwasserstoffsäure gebildet habe, die dann als Natrium- oder Calciumsalz diese Ausscheidungen veranlasse; aber auch diese Möglichkeit ist durch den folgenden Versuch ausgeschlossen. Man schmolz

100 Glasbrocken (Kalkglas) und
10 Kieselfluornatrium

zusammen; es erfolgt ein gut geschmolzenes Glas mit grünlichem Schein; aber es konnte in keiner Weise zum Anlaufen gebracht werden. Es bleibt somit nur die Annahme übrig, dass die Ausscheidungen eine Verbindung sind, in welcher Fluor und Aluminium die hauptsächlichsten Bestandtheile ausmachen, ob mit Fluornatrium verbunden, oder nicht, ist kaum zu entscheiden. Jedenfalls ist wiederum festzuhalten, dass das Glas im feurigen Fluss ein Lösungsmittel ist für eine Fluoraluminiumverbindung. Aus der Lösung wird je nach dem Sättigungsgrade und der Art des Erkaltens der feuerflüssigen Lösung die gelöste Verbindung in den verschiedensten Formen von milchweissem mikroskopischem Nebel bis zu deutlich erkennbaren Krystallgruppen erhalten.

5. *Mit schwefelsauren Salzen geschmolzene Gläser.* Pelouze [1]) hat bereits dargethan, dass aus Sulfat geschmolzenes Spiegelglas unter Umständen bis zu 3 Proc. schwefelsaures Natrium enthalten könne. Zur Prüfung dieser Angabe und um überhaupt festzustellen, wie viel Sulfat vom Glase bei hoher Temperatur gelöst werden könne, wurden Glasbrocken mit überschüssigem schwefelsaurem Natrium niedergeschmolzen. Ein Theil des Glases ging verloren, weil das Sulfat als kräftig aufschliessend wirkendes Mittel den Tiegel durchlöcherte; der Rest jedoch, einer langsamen Abkühlung unterworfen, gab ein klar geläutertes Glas, worin keine Ausscheidungen zu bemerken waren. Dennoch wies die Analyse einen Gehalt an Schwefelsäure nach, der nur an irgend eine Basis gebunden, vom Glase gelöst, darin enthalten sein kann:

1,737 Grm. Glas lieferten 0,1026 Grm. schwefelsaures Barium = 0,0427 Grm. Schwefelsäure, entsprechend = 2,46 Proc.

Es sind demnach 2,46 Proc. Schwefelsäure in Verbindung mit einer Basis vom Glase gelöst; angenommen, die Schwefelsäure sei an Natrium gebunden, so ergibt sich ein Gehalt von 3,6 Proc. schwefelsaurem Natrium im Glase.

6. *Mit Schwefelmetallen geschmolzene Gläser.* Schwefelnatrium und Schwefelkalium ertheilten den Glasflüssen, selbst in geringer Menge zugesetzt, eine intensive, ins Braune gehende rothe Farbe. In der Glastechnik hat man sie, wie es scheint, nie direkt, wol aber indirekt bei der Färbung des (Natriumsulfat enthaltenden) Glases mit Kohle verwendet; den damit erzeugten Farben gebricht es an dem bei Glasfarben sonst gewöhnlichen Feuer. Bei Behandlung mit Sulfüren ist die Farbennüance je nach der Schwefelungsstufe des Alkalis eine verschiedene; recht schön rothe Töne sind zu erzielen mit mehrfach geschwefelten Alkalimetallen. Beim Niederschmelzen eines Glases mit Schwefelleber entstand ein homogenes Glas, in dünnen rasch erkalteten

1) Jahresbericht 1865 p. 422; 1867 p. 346.

Fäden durchsichtig, tiefroth; langsam erkaltet dagegen voll von Ausscheidungen in verschiedenen Grössen, von der feinsten mit dem Mikroskop nicht auflösbaren Trübung bis zu deutlich wahrnehmbaren krystallinischen Punkten. Die Analyse ergab einen Gehalt an Schwefel; es war demnach das Schwefelalkali vom Glase gelöst und hatte sich zum Theil wieder daraus abgeschieden. Anstatt die Schwefelmetalle dem Glassatze beizumischen, genügt auch ein blosser Zusatz von Schwefel, vorausgesetzt, dass das Glas Soda (Kali) enthält. Auf diese Weise gefärbte Gläser geben jedoch, in sofern sich keine Polysulfurete bilden können, nie ein so schönes, sondern ein mehr ins Braune gehendes Roth.

Bei Gelegenheit der Versuche des Färbens durch Eintragen von Schwefelstücken in ein fertig geläutertes Glas (in der Voraussetzung einer dabei stattfindenden Bildung von Schwefelnatrium) wurde die Beobachtung gemacht, dass sich nicht alle Gläser gleich gegen den Schwefel verhalten. In der That nahmen einige eine intensiv braunrothe Farbe an, andere veränderten sich gar nicht und blieben farblos durchsichtig. Wie die Analyse der Gläser ergab, kommt allen durch Schwefel nicht gefärbten, ein höherer Kieselsäuregehalt zu, als den mit Schwefel braunroth gewordenen. Damit war darauf hingewiesen, die Ursache hiervon in der chemischen Zusammensetzung des Glases zu suchen. Um diese Frage zu entscheiden, wurde eine Reihe von Schmelzungen angestellt mit wechselnden Mengen an Kieselsäure. Nach der vollständigen Läuterung der Schmelzprodukte trug man bei voller Glut Schwefel in Stücken ein und tauchte dieselben mittels eines langen Glasstabes unter. Der entstehende stark aufpuddelnde Schwefeldampf förderte die innige Mischung. Folgendes sind die dem Versuch unterworfenen Sätze:

I. Reihe.			II. Reihe.		
a)	300	Sand	a)	150	Sand
	35,5	Kreide		35,5	Kreide
	80	calc. Soda		80	Soda
	40	Salpeter		40	Salpeter
b)	200	Sand	b)	160	Sand
	35,5	Kreide		35,5	Kreide
	80	Soda		80	Soda
	40	Salpeter		40	Salpeter.
c)	180	Sand			
	35,5	Kreide			
	80	Soda			
	40	Salpeter			

An Kieselerde reiche Sätze der ersten Reihe blieben mit dem Eintragen von Schwefel unverändert und farblos, während die an Kieselerde armen Sätze der zweiten Reihe intensiv gefärbt erschienen. Der Gehalt an Kieselsäure ist demnach für die Annahme oder Nichtannahme der Färbung entscheidend. Es ist schon früher dargethan, dass diese Färbung des Glases von nichts anderm als gelöstem Schwefelnatrium herrühren kann. Nur da kann sich Schwefelnatrium bilden, wo der

Schwefel mit disponiblem Alkali zusammentrifft. Es erscheint danach der Schluss einigermaassen gerechtfertigt, dass ein Glas, welches die Fähigkeit besitzt, nach vollständiger Läuterung mit Schwefel sich braun zu färben, freies, nicht an Kieselsäure oder andere Säuren gebundenes Alkali gelöst enthält. Vielleicht könnte eingewendet werden, der Schwefel sei im Stande, der Kieselsäure die Basen zu entziehen und sie zu schwefeln; die Braunfärbung beweise also nicht die Anwesenheit von freiem Alkali. Dem entgegen ist noch zu bemerken, dass die Kieselsäure bei hoher Temperatur eine sehr starke Säure ist und die Verwandtschaft des Schwefels zu den Metallen bei diesen Temperaturen dazu kaum hinreichen dürfte. Ferner ist die Grenze zwischen den durch Schwefel färbbaren und den damit nicht färbbaren Gläsern eine sehr eng gezogene, und genügt in der Nähe dieser Grenze eine geringe Menge Kieselsäure, um das Glas aus der einen Kategorie in die andere zu verweisen. Der Schwefel ist in der That ein scharfes Reagens für das Verhältniss zwischen Kieselerde und Alkali in dem Glase, d. h. für das Vorhandensein von disponiblem (im Glase wohl als frei anzunehmendem) Alkali. Wie die Lackmustinctur in Flüssigkeiten angibt, ob Säure oder Basen im Ueberschuss vorhanden sind, thut es der Schwefel in feurigflüssigen Lösungen. Der neutrale Punkt kann angenähert gefunden und die überwiegende Säure damit zu gleicher Zeit nachgewiesen werden.

Die Schwefelreaktion scheidet alle Gläser und ähnliche Schmelzprodukte in zwei Reihen, in *saure* Gläser und in *basische* Gläser; der neutrale Punkt liegt zwischen beiden Reihen und kann durch Versuche ermittelt werden. Benrath hat bereits in seinen Arbeiten über die Constitution der Gläser zwei Reihen von Gläsern angenommen und durch ausgedehnte Versuche das dem neutralen Glase entsprechende Verhältniss von Kieselsäure zu den Basen festzustellen gesucht. Er nimmt für dasselbe die Formel ($RO_2 + SiO_2$) an. Die schon oben beschriebenen, nach ihrem Verhalten gegen Schwefel dem Grenzverhältniss zunächst stehenden Gläser können zur Entscheidung dieser Frage benutzt werden. Es sind dies die den Sätzen II b und I c entsprechenden Schmelzprodukte. Die beiden Sätze waren:

	I b (verändert sich nicht mit Schwefel).	II a (wird mit Schwefel braun).
Sand . .	150	180
Kreide .	35,5	35,5
Soda . .	80	80
Salpeter .	40	40

Die daraus geschmolzenen Gläser wurden zur Feststellung ihrer Zusammensetzung der Analyse unterworfen. Mit kohlensaurem Natrium aufgeschlossen, konnte die Kieselsäure nach der gebräuchlichen Methode durch Eindampfen abgeschieden werden. Ebenso die Thonerde mit Ammoniak, der Kalk mit oxalsaurem Ammoniak. Die Alkalien wurden in einer zweiten mit Fluorammonium aufgeschlossenen Probe bestimmt und Kali und Natron durch indirekte Analyse ermittelt.

Analyse von II b: Im Arbeit 1,282 Grm. Glas mit kohlensaurem Natrium aufgeschlossen, ergab 0,855 Grm. Kieselsäure, 0,100 Grm. Kalk und 0,026 Grm. Thonerde.

Eine zweite Probe = 0,487 Grm., mit Fluorammonium aufgeschlossen, ergab 0,1915 Grm. Chlornatrium und Chlorkalium mit 0,428 Grm. Chlorsilber = 0,106 Grm. Chlor.

Daraus berechnet sich die folgende procentische Zusammensetzung:

Kieselsäure . .	66,69
Aetzkalk . . .	7,89
Thonerde . . .	2,03
Kali	10,20
Natron . . .	11,91
	98,72

Analyse von I c: 1,9056 Grm. des Glases mit kohlensaurem Natrium aufgeschlossen und wie oben analysirt, ergaben 1,3047 Grm. Kieselsäure. Eine zweite Probe von 2,2685 Grm. lieferte 0,090 Grm. Thonerde und 0,1117 Grm. Kalk. Bei der Bestimmung der Alkalien erhielt man aus 1,0737 Grm. Glas 0.3893 Grm. Chlorkalium + Chlornatrium mit 0,2187 Chlor.

Aus diesen Daten berechnet sich die Zusammensetzung:

Kieselsäure . .	68,60
Thonerde . . .	3,96
Kalk	4,92
Kali	7,84
Natron . . .	12,54
	97,86

Berechnet man nun aus der procentischen Zusammensetzung das Atomverhältniss zwischen Säuren und Basen, so ergeben sich folgende Verhältnisse: In dem mit Schwefel noch gelb gewordenen, nach der Voraussetzung also basischen Glase kommen auf 1 At. Basen 2,33 At. Kieselsäure; in dem zweiten mit Schwefel nicht mehr gelb gewordenen, also nach der Voraussetzung sauren Gase dagegen auf 1 At. Basen 2,73 At. Kieselerde. Das Verhältniss von Säure zur Basis im neutralen Glase muss nun zwischen den gefundenen Werthen in der Mitte liegen. Wegen der bei der Analyse unvermeidlichen Fehler, und weil nicht anzunehmen ist, dass die analysirten Gläser von der Neutralität genau gleich weit abstehen, kann das gesuchte Verhältniss zwar nicht mathematisch genau dem Mittelwerthe gleichkommen, aber es wird sich von demselben nur sehr wenig entfernen. Der Mittelwerth zwischen beiden in Rede stehenden Gläsern ist nun auf 1 Atom Kieselerde $\frac{1}{2}(2,33 + 2,73) = 2,53$ At. Basis. Nimmt man dafür $1:2,5 = 2:5$, so wäre die Formel des neutralen Glases $RO + 2,5\,SiO_2$ oder $2\,RO + 5SiO_2$. Der gefundene Sättigungsgrad für das neutrale Glas würde erst zur vollen Geltung gelangen, wenn er sich auch bei anderen im chemischen Bestande vollständig verschiedenen Gläsern der oben gefundenen Formel entsprechend herausstellt. Zur Prüfung der Frage in dieser Richtung stellte man anders zusammengesetzte Gläser her. Sie enthalten an Stelle des Kalkes Baryt, während zugleich das Kalium durchaus durch

Natrium ersetzt ist. Die Behandlung beim Schmelzen ist vollständig dieselbe wie bei den vorigen Gläsern. Die beiden Sätze sind nun:

	a	b
Sand	160	150
Kohlensaurer Baryt	73,48	73,48
Soda	80	80
Natronsalpeter . .	33,6	33,6

Das Glas aus der Mischung a nahm beim Eintragen von Schwefel nicht die geringste Färbung an, während das Glas aus Mischung b unter denselben Bedingungen deutlich gelbbraun wurde. Die quantitative Analyse der beiden Gläser führte zu folgenden Resultaten:

a) 1,5277 Grm. Glas ergaben 0,9869 Grm. Kieselsäure = 64,6 Proc.; 0,3290 Grm. schwefelsaures Barium = 14,1 Proc. Baryt; 0,039 Grm. Thonerde = 2,55 Proc. und Natron als Rest.

b) 1,162 Grm. Glas ergaben 0,735 Grm. Kieselerde = 63,26 Proc.; 0,0205 Grm. Thonerde = 1,76 Proc.; 0,278 Grm. schwefelsaures Barium = 15,71 Proc. Baryt; 0,8615 Grm. Glas lieferten 0,3837 Grm. schwefelsaures Natrium = 19,45 Proc. Natron.

Zusammenstellung in Procenten:

	a	b
Kieselerde . . .	64,60	63,26
Thonerde . . .	2,55	1,76
Baryt	14,10	15,71
Natron	18,75	19,45
	100,00	100,18

Aus den Resultaten der Analyse berechnet sich für a ein Verhältniss der Basen zu der Kieselsäure für a wie 1:2,57 At., für b wie 1:244 At. und aus beiden Verhältnissen der mittlere Werth = $1 : \frac{1}{2}(2{,}57 + 2{,}44) = 1 : 2{,}50$. Also auch für das neutrale Barytglas ergibt sich die Formel $RO + 2{,}5SiO_2 = 2RO + 5SiO_2$ [1]).

Aus den bis dahin von dem Verf. mitgetheilten Untersuchungen über die Natur des Glases ergeben sich im Ganzen folgende Schlüsse.

Die Verbindungen der Kieselerde mit den Erden, Alkalien etc. sind im feurigen Flusse kräftige Auflösungsmittel für Metalle als solche, für Metalloxyde und Salze. Die im feurigen Fluss aufgelösten Stoffe nehmen beim Erkalten je nach den dabei obwaltenden Bedingungen verschiedene Zustände an. Ist die Erkaltung rasch, so erstarrt die Lösung als solche; es entsteht eine homogene amorphe Masse; ist die Erstarrung langsam, so scheiden sich die gelösten Körper aus, entweder amorph (Kupfer in Hämatinon) oder in Krystallen (Kupfer in Aventurin, Thonerde, Magneteisen, Chromoxyd, Zinnoxyd etc.). Das gemeine, hüttenmässig erzeugte Glas (Hohl-, Tafel-, Spiegelglas etc.) ist eine im feurigen Fluss hervorgebrachte Lösung von Metalloxyden und Salzen

1) H. E. Benrath (Sprechsaal 1877 Nr. 47 p. 378) äussert Bedenken über die Richtigkeit der von Ebell aus seinen Arbeiten gezogenen Schlüsse und meint, dass das von dem Genannten benutzte Material ein allzu beschränktes gewesen sei.

in geschmolzenen Silicaten, als Lösung erstarrt. Ebenso die mit Gold, Silber und Kupfer gefärbten durchsichtigen Gläser. Die undurchsichtigen Erzeugnisse der Glasmacherkunst dagegen — wie Hämatinon, Kupfer- und Chromaventurin, Milchglas u. a. — sind Geschmelze, bei denen im Erstarren Ausscheidungen stattgefunden. Die Ansicht, dass Metalle als solche von schmelzendem Glasfluss aufgenommen werden, findet in der Thatsache eine besondere Stütze, dass Metalle wie Gold im feurigen Fluss nur regulinisch gedacht werden können. Nicht minder stehen der Ansicht, dass auch Metalloxyde im feurig flüssigen Glasfluss gelöst (nicht chemisch gebunden) vorhanden sein können, bedeutsame Thatsachen zur Seite. Dahin gehört die ungeheure Menge, in der sie aufgenommen werden, und zwar im Widerspruch zu einfachen stöchiometrischen Verhältnissen (z. B. $54SiO_2 + R_2O_3 + 5RO$). Ferner die Thatsache, dass die Ausscheidungen der dem Glase einverleibten Metalloxyde wesentlich von der Art der Abkühlung abhängen, ganz wie bei Lösungen sonst, namentlich aber von der Dauer der Langsamkeit der Abkühlung. Endlich gehört die Thatsache hierher, dass die Quantität an Metalloxyden, welche daran reiche Gläser nach der durch Erkalten stattgehabten Ausscheidung noch unausgeschieden enthalten, gewöhnlich kleiner ist als der Gehalt an Metalloxyd armer Gläser, die unter keinen Umständen Ausscheidungen liefern. Dass Salze der Schwefelsäure (Natriumsulfat), der Phosphorsäure (Beinasche) als solche von schmelzenden Silicaten aufgenommen werden, ist ausser allem Zweifel. Sie können nicht wohl anders als einfach gelöst im Glase enthalten sein, wenn man nicht Verbindungen von Natriumphosphaten mit Kieselerde, von Sulfaten mit Kieselerde u. s. w. annehmen will. Von Kieselerde, in grösserm Betrage dem schmelzenden Glase zugesetzt, ist es mindestens höchst wahrscheinlich, dass sie nur theilweise chemisch gebunden, der Rest aber einfach gelöst wird. Die Form der Ausscheidungen weist darauf hin; ebenso die dem geschmolzenen Quarz so nahekommende Beschaffenheit des Glases. Aehnliches gilt vom Kalk. Von den Alkalien ist gewiss, dass sie, wenn ihr Betrag eine gewisse Höhe erreicht, nicht in einerlei Zustande im Glase enthalten sein können; nur ein gewisser Ueberschuss ist disponibel für die Färbung des Glases durch Schwefel. Es dürfte auch hier der Schluss nicht allzu gewagt sein, dass dann ein Theil des Alkalis nur gelöst im Glase enthalten und mit demselben erstarrt ist. Kalium- oder Natriumoxyd in glasiger Lösung fest geworden, kann sich wohl — wie man zugeben wird — nicht ebenso verhalten, wie blos geschmolzenes Hydrat.

Darstellung von Hartglas. Fr. Siemens[1]) (in Dresden) hielt vor einiger Zeit einen Vortrag über sein Verfahren der Herstellung von Presshartglas, aus welchem wir, frühere Mit-

1) Fr. Siemens, Allgem. Chemikerzeit. 1877 Nr. 9; Sprechsaal 1877 Nr. 20 p. 140; Polyt. Notizbl. 1877 Nr. 32 p. 97; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 28 und 102.

theilungen [1]) ergänzend, das Folgende entnehmen: Wie bekannt, machte vor etwa zwei Jahren Roger de la Bastie die Erfindung des Hartglases bekannt; die Entdeckung verursachte selbstverständlich in den Kreisen der Glasfabriken und sonstigen Interessenten grosse Aufregung, und der Vorstand des deutschen Glasfabrikenbundes, wozu auch der Vortragende gehörte, entschloss sich, de la Bastie einen Besuch abzustatten, um diese so wichtig scheinende Erfindung der deutschen Glasindustrie möglichst billig zugänglich zu machen. „Wir wurden — sagt Fr. Siemens — zwar sehr gut aufgenommen, auch wurden mit kleinen Glasplättchen und Uhrgläsern Versuche angestellt, welche in der That eine merkwürdige Haltbarkeit gegen Druck, Stoss und Temperaturdifferenz ergaben; das Härteverfahren selbst wurde uns aber nicht gezeigt, obwohl wir aus verschiedenen beobachteten Thatsachen und Bemerkungen von de la Bastie oberflächlich darauf schliessen konnten. Noch weniger gelang uns eine billige Ueberlassung des Geheimnisses oder die Berechtigung der Anwendung desselben für Deutschland zu erlangen. Vielmehr waren die Ansprüche de la Bastie's derart enorm, dass an einen Ankauf der Erfindung gar nicht zu denken war.“ Zu Hause wieder angekommen versuchte der Vortragende das Verfahren zu imitiren, was auch in der That bald gelang, wie sich später herausstellte ganz in der ursprünglich französischen Weise. Inzwischen hatte auch Pieper in einer andern Weise Hartglas dargestellt und auch Patente erlangt, welche als verhältnissmässig billig von dem Verein der deutschen Glasindustriellen angekauft wurden. Leider erwies sich das Pieper'sche Verfahren bisher nicht als praktisch, ist wenigstens nirgends ausgeführt worden.

Das eigentliche französische Verfahren besteht bekanntlich darin, dass der fertige Glasartikel in einem besondern Ofen wieder bis zur Rothglühhitze angewärmt und in diesem Zustande einem besonders präparirten Kühlbade ausgesetzt wird. Dieses Verfahren, sowie alle übrigen demselben nachgebildeten verlangen erst den Glasartikel völlig fertig hergestellt, ehe der Process des Härtens daran vorgenommen werden kann. Dies hat nicht allein zur Folge, den Artikel sehr zu vertheuern, sondern ist auch die Hauptursache aller damit verbundenen Unvollkommenheiten. Erhitzt man nämlich einen Glasartikel bis zu der Temperatur, welche das Härteverfahren erfordert, so ist das Glas so weich, dass es fast unmöglich wird, den Artikel aus dem Ofen in das Bad zu bringen, ohne dass eine grössere oder geringere Deformation desselben eintritt. Daher kommt es denn auch, dass so viele im Handel vorkommende Hartglasartikel, namentlich Tafeln, windschief sind. Einen andern, höchst unbequemen und viel Kosten verursachenden Umstand bildet die Eigenthümlichkeit des Kühlbades. Wie bekannt, besteht das Kühlbad aus Talg oder Oel oder anderen Fetten, welche bis zu 200 bis 300° C., je nach der Qualität des zu härtenden Glases, erhitzt

1) Vergl. Jahresbericht 1875 p. 686; 1876 p. 633.

erhalten werden müssen. Wenn nun in dies so hoch erhitzte Fett oder Oel der bis zur hohen Rothglühhitze gebrachte Glasartikel eingetaucht wird, so fängt das Bad sehr leicht Feuer, was sich allerdings durch gehörige Vorsicht entweder ganz vermeiden oder einschränken lässt, aber immerhin gefährlich ist. Es bleibt das Bad durch seine Feuergefährlichkeit und den sich dabei entwickelnden penetranten Geruch eine unangenehme Zugabe. Auch wird viel Fett oder Oel consumirt, indem dasselbe durch die Berührung mit dem glühenden Glasartikel einer allmäligen Zersetzung unterworfen wird, daher oft erneuert werden muss. Da ausserdem jede Glaszusammensetzung eine andere Temperatur des Bades erfordert, und es sehr schwierig ist, die festgestellte Temperatur desselben auch während des Härtens genau zu erhalten, so erscheint es wohl einleuchtend, dass das Bad eine höchst schwache Seite des Härteverfahrens bleiben wird.

Der Vortragende selbst hat sich seiner Zeit grosse Mühe gegeben, den de la Bastie'schen Härteprocess zur praktischen Ausführung zu bringen, er überzeugte sich aber bald, dass ein anderer Weg eingeschlagen werden müsse, wenn ein wirklicher Nutzen aus der neuen Erfindung erwachsen solle. Abgesehen von der Kostspieligkeit des Verfahrens war es nicht möglich, manche Sachen, z. B. Glastafeln, in irgend einer brauchbaren Grösse und Form darzustellen, und gehärtetes Tafelglas schien doch gerade der Artikel zu sein, der vor allen anderen entschieden praktische Verwendung finden würde und für den ein wirklicher Bedarf vorhanden ist; namentlich schien es nöthig, ein Verfahren zu finden, durch welches die Zerstörung der Form des Artikels ein für alle Mal vermieden werde. Bei der fernern Verfolgung dieses Strebens kam Fr. Siemens auf den Gedanken, anstatt der Bäder feste Körper, welche der Form des Glasartikels entsprechen, zum Kühlen zu verwenden. Schon die ersten Versuche, kleine Glastäfelchen zwischen Thonplatten zu härten, zeigten klar, dass dieser Weg zu einem wirklich praktischen Resultat führen könne, und die jetzt vorliegenden Resultate haben die Richtigkeit dieser Annahme erwiesen. Es liegen nun fast $1^1/_2$ Jahr zwischen den ersten oben erwähnten unvollkommenen Versuchen, Presshartglas herzustellen, und den jetzt verhältnissmässig erfolgreichen Resultaten, welche aber noch nicht einmal einen vorläufigen Abschluss erreicht haben, denn es stellen sich auch jetzt noch immer neue Vortheile und andere Gesichtspunkte heraus. Das Presshartglas-Verfahren ist nicht nur ein Glashärtungsverfahren, sondern auch wesentlich ein Glasfabrikationsverfahren, indem es formgebend auftritt. Auch zur Bemusterung der Oberfläche des Glases findet es Verwendung, so dass unter Umständen die Härtung, Formgebung und Bemusterung in einer und derselben Operation ausgeführt wird. Die Eigenthümlichkeit der Manipulation bringt es mit sich, dass nicht alle Glasartikel hergestellt werden können, sondern nur solche, welche sich zwischen einfachen Formen drücken lassen, und dahin gehört vorzugsweise Tafelglas. Siemens hat daher seine bezügliche Fabrikanlage in Dresden

vorläufig auf diesen einen Artikel beschränkt, behält sich aber allerdings vor, später auch auf die Herstellung anderer geeigneter Artikel, wie Teller, Trinkgläser, Schalen, Näpfe etc. überzugehen. Die Haltbarkeit des Presshartglases[1]) ist ausserordentlich, indem es den 10fachen Stoss wie das gewöhnliche Glas von gleicher Stärke verträgt. Wenn auch bei gleicher Dicke der Preisaufschlag, wie aus dem uns vorliegenden Preiscourant hervorgeht, fast 50 Proc. höher ist, so stellt es sich doch keineswegs theurer wie gewöhnliches Glas und zwar aus folgenden Gründen: a) Man kann die Tafeln aus Presshartglas dünner wählen. b) Man bezieht Presshartglastafeln bereits richtig zugeschnitten, erspart also das Schneiden. In Bezug auf b) sei noch bemerkt, dass der Umstand, dass Presshartglas nicht schneidbar ist, von Vielen als ein Nachtheil angesehen wird, welche Ansicht wir aber durchaus nicht theilen, denn nichts ist mehr geeignet, die Verglasungskosten zu erhöhen, wie die in Deutschland bestehenden irregulären Dimensionen der Fenster- und anderen Scheiben. Es wäre ein grosser Fortschritt, wenn durch die Erfindung des Presshartglases in dieser Hinsicht eine Aenderung einträte. Man darf sich vielleicht der Hoffnung hingeben, dass in Deutschland auch bald in Bezug auf Fensterrahmen und Scheibengrössen ebenso wie schon in den Maassen der Ziegel und anderen Dingen über bestimmte Dimensionen eine Einigung stattfindet. —

In seiner statistischen Arbeit über die Glasindustrie bringt H. de Fontenay[2]) einige Notizen über die Fabrikation von Hartglas in Frankreich (in Pont-d'Ain stellt man gehärtetes Fensterglas, in Choisy-le-Roi gehärtetes Krystallglas dar; der Werth der gegenwärtigen Produktion an Hartglas in Frankreich beläuft sich auf 50—60,000 Frcs. per Monat). Die in Berlin erscheinende Erfindungs-Rundschau[3]) bringt eine Originalbeschreibung des Hartglasofens von de la Bastie. C. Stölzel's Söhne in Wien[4]) stellen neuerdings nach einem ihnen (in Oesterreich) patentirten Verfahren Hartglas dar, das u. A. von K. Pochtler, Fabrik von Sodawasserapparaten in Wien, zu Syphons für Sodawasser verwendet wird. Bei Versuchen von Bergrath Jenny zersprang ein Syphon von gewöhnlichem Glas bei einer Spannung von 39, einer aus dem erwähnten Hartglas erst bei 52 Atmosphären. Die Syphons aus Hartglas stellen sich nur um 3 Fl. pro 100 Stück theurer als die von Weichglas. J. W. Swan[5]) theilt seine Erfahrungen über die Verwendung des Hartglases für Laboratoriumszwecke mit, nach welchen er zweifelhaft ist, ob das Hartglas hierzu empfehlenswerth sei.

---

1) Siehe Mittheilungen von Herrmann, Deutsche Industriezeit. 1877 p. 37; Industrie-Blätter 1877 Nr. 8 p. 65.

2) H. de Fontenay, Bullet. de la société d'encouragement 1877 Avril p. 197.

3) Erfindungs-Rundschau, Berlin 1877, daraus im Sprechsaal 1877 Nr. 6 p. 39; 7 p. 45; 8 p. 55; 9 p. 64.

4) Deutsche Industriezeit. 1877 p. 48.

5) J. W. Swan, Chemic. News 1877 XXXVI Nr. 927 p. 95.

Der „Bohemia“[1]) kommt vom Professor Ricard (aus Trnowan bei Saas) folgende interessante Mittheilung zu: „Ein Kinderglas, im Werthe von 70 Kreuzer, in Saaz gekauft, hatte sechs Monate lang seine gute Eigenschaft als unzerbrechliches Glas bewiesen. Am 6. d., Abends um 9 Uhr, diente dasselbe Glas dem Kinde, um Zuckerwasser zu trinken, worauf es, mit einem silbernen Kinderlöffel darin, auf einen grossen Eichentisch gestellt wurde. Plötzlich hörte ich von meinem Zimmer aus eine heftige Explosion wie von einem Pistolenschuss und den Lärm einer Art metallischen Regens. Ich laufe herbei und sehe, dass der ganze Fussboden mit Glastrümmern und Glasstücken, wie Linsen, seltsam und gewaltsam zerstückelt, bestreut ist. Nicht nur der Boden, sondern auch die Tische, Waschbecken, Betten, Decken, Teppiche, Kleider, Alles ist mit diesen Scherben bedeckt. Ueberall suchte ich den Grund dieser Explosion und bemerkte endlich, dass das Kinderglas verschwunden ist. Dieses Glas, leer, ohne scheinbare Ursache, ohne Annäherung eines Lichtes, mit einem Löffel darin, war mit einer ausserordentlichen Gewalt, so dass das ganze Haus in Schrecken versetzt wurde, explodirt. Diese Thatsache zeige ich den Physikern und Chemikern an, sowie auch den Familien, welche in diesen sogenannten unzerbrechlichen Gläsern ein unschädliches und merkwürdiges Spielzeug oder nützliches Hausgeräth zu besitzen glauben, das aber im Falle einer Explosion nicht nur Schrecken, sondern Unheil verursachen kann. Die Sache ist zu ernst, als dass ich dieselbe dem Publikum nicht mittheilen sollte.“

Für die Darstellung von Perlmutterglas hat C. Benoni[2]) (in Dunkelthal bei Marschendorf in Böhmen) ein Patent (D. R. P.) (Nr. 1582) angemeldet. Beim Schmelzen des Glases oder bei der Erzeugung des Glases wird Glimmer in die Masse gebracht. Oder es wird dieser Körper äusserlich im sogenannten Raffineriewege durch Bindemittel in Verbindung mit dem Glas gebracht. Es werden dazu drei Methoden angegeben: 1) Der zerkleinerte Glimmer wird den Glasschmelzstoffen im Tiegel beigemengt. Die Schmelzdauer soll möglichst kurz sein. 2) Der Glimmer wird bei der Erzeugung des Glases auf die Masse gestreut und mit dieser erwärmt; eventuell können auf diese eingewärmte Schicht eine oder mehrere Glasschichten durch Eintauchen aufgebracht werden. 3) Das Glas wird mit Email oder Fluss bestrichen, mit Glimmer bestreut und in der Muffel eingebrannt. Nach den der Patentanmeldung beiliegenden Proben geben diese Methoden recht hübsche Resultate[3]).

Eine der beliebtesten Glasdekorationen, die seit der Wiener Weltausstellung des Jahres 1873 aufgekommen, ist ohne Widerrede das Irisiren. Die erste Notiz darüber fand sich in P. Weiskopf's Schilderung der Glasindustrie in Wien[4]), welcher später weitere Mittheilungen[5]) folgten. Ueber den nämlichen Gegenstand bringt nun Weiskopf[6]) die Praxis des Irisirens betreffende Notizen. Obgleich

---

1) Sprechsaal 1877 Nr. 40 p. 315.

2) Benoni, Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1877 Nr. 45 p. 356.

3) Bekanntlich stellte der um die Glimmerindustrie verdiente M. Raphael in Breslau vor Jahren schon derartiges Glas dar. D. Redakt.

4) Jahresbericht 1874 p. 647.

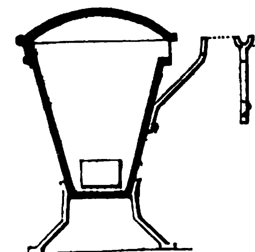
5) Jahresbericht 1876 p. 659.

6) Weiskopf, Sprechsaal 1877 Nr. 5 p. 31.

die Technik eine sehr einfache ist, so sei doch das Gelingen des Irisirens von mancherlei Umständen abhängig. Die Hauptfehler beim Irisiren sind nach dem Verf. 1) Mattwerden des Glases, 2) einseitige Irisirung, 3) wolkige Irisirung, 4) metallische Flecke, 5) schwacher Irisschimmer. Verf. hat sich bemüht, die Ursachen dieser Fehler herauszufinden und glaubt sie in Folgendem entdeckt zu haben: Die Gläser werden matt. wenn man dieselben zu stark erhitzt, oder wenn sich in der zum Erhitzen der Gläser dienenden Muffel auch nur eine Spur der zum Irisiren benutzten Salze befand. Einseitige Irisirung entsteht, wenn das Glas auf einer Seite heisser war, als auf der anderen. Wolken bilden sich, wenn während der Operation des Irisirens ein Luftzug herrscht. Metallische Flecke entstehen, wenn das Irispräparat zu nahe an die zu irisirenden Gegenstände gebracht wird. Ein zu schwacher Schimmer entsteht, wenn entweder die Gegenstände oder die Irisirungsmuffel zu wenig heiss sind, oder man zu wenig Irisirungspräparat anwendet.

Das Irisiren solcher Gläser, welche durch Schliff nicht dekorirt werden sollen, geschieht am besten in der Glashütte beim Ofen. Zu diesem Zwecke bedient man sich eines Apparates, der ungefähr die Gestalt beistehender Skizze (Fig. 16) haben kann. Es ist dies ein nicht zu hoher und entsprechend der Grösse der zu irisirenden grössten Gegenstände weiter Blechtrichter, der einen Deckel hat, welcher durch Charniere aufzuklappen ist. Der Boden des Trichters ist mit einer starken Blechplatte geschlossen, in deren Nähe sich ein Thürchen befindet. Soll nun irisirt werden, so erhitzt man den Boden des Trichters mit Holz- oder Kohlenfeuer zur Rothglut, bringt den eben fertig gewordenen Gegenstand an der Pfeife durch den geöffneten Deckel in den Trichter, schliesst den Deckel und wirft durch das Thürchen am Boden gleichzeitig ein genügendes Quantum Irispräparat, um den ganzen Trichter mit dichten Dämpfen zu füllen, dreht die Pfeife einige Mal langsam um ihre Achse, so dass alle Seiten des Gegenstandes nach unten kommen und nach wenigen Sekunden kann man den Gegenstand irisirt in den Kühlofen schaffen. Die Operation muss mit Präcision vor sich gehen. Solche irisirte Gegenstände lassen sich nachträglich wie gewöhnlich dekoriren.

Fig. 16.



Oft hat man aber Gegenstände, die nicht am Ofen irisirt werden können. Bei diesen muss man die Operation in der Muffel vornehmen. Um mit Sicherheit des Erfolges in der Muffel zu irisiren, muss man zwei Muffeln haben, wovon die eine ausschliesslich dem Zwecke des Irisirens dienen soll. In der ersten Muffel erhitzt man die zu irisirenden Gegenstände schwach, so etwa, dass eben erst die Fliesse, auf der sie stehen, roth zu werden beginnt. Inzwischen muss die zweite Muffel zur Rothglut erhitzt werden. Sobald die Gegenstände in Muffel I den richtigen

Hitzegrad erreicht haben, überträgt man sie rasch in Muffel II und streut auf den Boden derselben so viel Irispulver, dass sich die Muffel mit dichten Dämpfen füllt. So lange, bis dies geschehen ist, bleibt die Muffel offen, dann wird sie mit der Vorsetztafel, in der das Schauloch offen bleibt, leicht geschlossen und die Gegenstände verkühlen gelassen. Man wird, wenn man richtig manipulirt, stets alle Gegenstände schön gleichmässig und lebhaft irisirt erhalten. Zu beachten ist, dass, wenn Muffel I von hinten nach vorn oder umgekehrt hitzt, die Gegenstände während des Anwärmens gewendet werden müssen. Dem häufig vorkommenden Uebelstande des Spritzens des Irispulvers begegnet man am besten dadurch, dass man dasselbe mit wenig verdünnter Salzsäure, oder noch besser mit an der Luft zerlaufenem, salpetersaurem Kupferoxyd anfeuchtet. Ferner ist es gut, wenn man das sich blähende Präparat in der Muffel mit einem eisernen Löffel zusammendrückt. Ueber die Zusammensetzung des Irispräparates hat sich Verf. schon ausgesprochen [1]). Dasselbe ist übrigens fertig käuflich zu haben [2]). Will man sich es selbst bereiten, so ist besonders darauf zu sehen, dass die einzelnen Salze sehr fein zerrieben und innig mit einander gemischt seien, weil sonst die einzelnen Farbentöne nicht in einander verlaufen, sondern sich abgränzen. Man hat an einzelnen Orten metallisches Jod zum Irisiren verwendet. Abgesehen von der Schädlichkeit der Joddämpfe hat Verf. eine besondere Wirkung derselben nicht herausfinden können. Ganz besonders eignet sich zum Irisiren Krystallglas, die halbsatten Farbengläser, strohgelbes und Hyalithglas.

Das irisirende Aussehen, welches Glas nach längerm Aufenthalt in Wasser oder feuchter Erde annimmt, lässt sich nach Versuchen von Fremy und Clémandot [3]) künstlich dadurch hervorbringen, dass man das Glas in der Wärme und unter Druck mit Wasser behandelt, das etwa 15 Proc. Salzsäure enthält. Das Irisiren tritt nicht bei allen Gläsern ein, sondern nur bei solchen von bestimmter fehlerhafter chemischer Zusammensetzung, die sich somit durch den Versuch nachweisen lässt.

Die Erzeugung von Eisblumen auf Tafelglas ist seit mehr als 25 Jahren wiederholt und zwar mit grösserem oder geringerem

1) Nach P. Weiskopf (Jahresbericht 1876 p. 659) besteht das Irispräparat aus 1 Th. Bariumcarbonat, 0,5 Th. Strontiumcarbonat und 2 Th. Zinnchlorür. Von anderer Seite wird Chlorblei (auch Jodblei), sowie ein Gemenge von Chlorblei und Jodsilber empfohlen. So viel ist als feststehend zu betrachten, dass das Irisiren mit sehr vielen chemischen Präparaten hervorgerufen werden kann. D. Redakt.

2) In der chem. Fabrik zu Morchenstern in Böhmen.

3) Fremy und Clémandot, Compt. rend. LXXXIV p. 209; Monit. scientif. 1877 Nr. 423 p. 319; Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVII Nr. 12 p. 573; Chemic. News 1877 XXXV Nr. 900 p. 85; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 490; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 278; Dingl. Journ. CCXXIV p. 555; Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1877 Nr. 30 p. 296.

Erfolge versucht worden so von C. Piil[1]), von C. Kuhlmann[2]), von R. Böttger[3]) u. A. Man hat hierzu Magnesiumsulfat, Chlorbarium und besonders Bleizucker verwendet. Die Krystallisation dieses letzteren sieht oft recht hübsch aus und ahmt die gefrorenen, mit Eisblumen überzogenen Fensterscheiben mitunter täuschend nach. Leider sind diese Dekorationen nicht beständig. Solidere Eisblumen stellt man nach Ed. Siegwart[4]), auf Glas durch Einbrennen der natürlichen her; leider ist dies aber bisher nur in empfindlich kalten Wintern möglich gewesen und wird auch so lange nur in der kältesten Jahreszeit herzustellen sein, bis sich vielleicht die Eismaschine dieses Verfahrens bemächtigt und Fensterscheiben mit eingebrannter Eisblumendekoration in den Handel bringt, die jedenfalls ebenso günstige Aufnahme finden würden als die sandgeblasenen Fensterscheiben. Das Verfahren, eingeschmolzene Eisblumen herzustellen, ist folgendes: Feinst geschlemmte weisse Glasfarbe wird mit dünner Gummiarabicum-Lösung zu einer milchartigen Mischung angerührt. Mit dieser Flüssigkeit wird die horizontal liegende Scheibe mittels eines breiten Pinsels überzogen und der Gefrierkälte ausgesetzt. Die Wassertheilchen gruppiren sich zu Eisblumen und schleppen die dazwischen liegenden Farbentheilchen zu Eisblumen ähnlichen Formen mit sich. Bringt man nun die Scheiben in wärmere Räume, wo dem Wasser Gelegenheit geboten ist, sehr langsam zu verdunsten, so bleibt schliesslich die trockene Glasfarbe allein zurück und kann in der Muffel eingebrannt werden. Aehnliche Dekorationen können auch auf kaltem Wege dauerhaft erzielt werden, nämlich durch Aetzen. Eine schwach angesäuerte Fluorsalzlösung wird je nach der Grösse der gewünschten Krystallisation stark verdünnt, oder auch eine concentrirte Fluorsalzlösung mit viel dickem Glycerin vermischt; die eine oder andere Mischung wird nun möglichst langsam auf das Glas einwirken lassen, wodurch sich grössere oder kleinere Krystallgruppen tief ins Glas einätzen.

P. Weiskopf[5]) bemerkt hierzu, dass vor längerer Zeit er schon versucht habe, Eisblumen auf die Weise zu erzeugen, wie es Siegwart beschreibt, ohne jedoch günstige Resultate damit zu erzielen. War die Menge des unter das Wasser gemischten Emails gering, so entstanden wohl schöne Eiskrsytalle in der Kälte, allein die schwache Schicht, selbst des sattesten Emails, war nach dem Einbrennen von geringer Wirksamkeit. War dagegen die Menge des Emails grösser, so war die

---

1) C. Piil, Unnachahmliche Werthpapiere, Braunschweig 1850 (die Zeichnung auf den Druckplatten wird durch Krystallisation nach Art der *gefrornen Fensterscheiben* erzeugt).

2) Jahresbericht 1864 p. 318; 1865 p. 432.

3) Jahresbericht 1866 p. 321. — (Die erste Fabrik Deutschlands, welche Eisblumen auf Glas erzeugte, war die von Schell in Offenburg. D. Redakt.)

4) Ed. Siegwart, Dingl. Journ. CCXXIII p. 309; Sprechsaal 1877 Nr. 25 p. 182; Industrie-Blätter 1877 Nr. 21 p. 190.

5) P. Weiskopf, Sprechsaal 1877 Nr. 30 p. 224.

Krystallisation gestört und es entstanden kleine schöne Zeichnungen. Abgesehen davon, dass man mit der Erzeugung dieser Zeichnungen an die kältere Jahreszeit gebunden ist, tritt ein weiteres Hinderniss dadurch ein, dass bei nicht mathematisch wagrechter Lage und bei nicht ganz ebener Form der Glastafel (und das ist bekanntlich sehr selten) das Wasser beim Aufthauen läuft und die Emailtheilchen aus der Krystallform reisst. Der von ihm versuchte Decor gibt zwar keine so prächtigen Krystalle wie gefrorenes Wasser oder krystallisirtes Salz, allein er ist bei jeder Temperatur ohne Schwierigkeit herzustellen und gibt ganz hübsche, dentridenartige Zeichnungen. Zu diesem Zwecke überzieht man eine Glastafel mit in Wasser möglichst fein angeriebenem Email rasch und gleichmässig mittelst eines weichen Haarpinsels und überdeckt die gestrichene Fläche mit einem Bogen Schreibpapier, den man vorher mit Lavendelöl befeuchtet hat. Bilden sich Knoten, so kann man dieselbe mit dem Daumen durch einen Druck auf das Papier aus-einander ziehen. Hebt man dann das Papier ab, so ist die Tafel mit den gewünschten zarten Zeichnungen bedeckt. Bestreicht man dagegen die Glastafel vorher mit Lavendelöl und fährt mit einem, in die wässerige Emailmischung getauchten Pinsel sanft darüber hin, so erhält man ein, dem Pflanzenbast ähnliches, sehr zartes zellenartiges Gewebe. Diese Zeichnungen lässt man vorher gut trocknen, was sehr rasch von Statten geht und kann sie dann sofort einbrennen. —

Bei allen unter dem Namen Alabaster-, Milch-, Bein-, Kryolith- und Opal-Glas in der Glasindustrie vorkommenden, mehr oder minder getrübten, undurchsichtigen, aber im durchgelassenen Lichte durchscheinenden Glasgattungen findet sich die Ursache dieser Trübungen entweder in den der Schmelze zugesetzten, zu keinem klaren Glase schmelzbaren Substanzen oder in einer mehr oder minder vorgeschrittenen partiellen Entglasung der Schmelze, hervorgerufen durch verschiedene, die Entglasung bedingende Zusätze zum Schmelzgemenge, oder durch die speciell nöthige niedere Temperatur im Schmelzofen bei Ausarbeitung dieser Gläser. Eines der wohl am längsten in der Praxis bekannten derartigen Gläser, bemerkt M. Hock[1]) ist das Alabasterglas[2]), ein Glas, das bei richtiger Zusammensetzung bis auf sein starres Weiss dem natürlichen Alabaster ziemlich ähnelt und meist zur Fabrikation von Luxushohlwaaren Anwendung findet. Die Ursache der Trübung dieses Glases ist wohl in der durch den Reichthum an Kieselsäure, bei nahezu vollständiger Abwesenheit des Kalkes, bedingten Entglasung zu suchen, und ist daher auch die Zusammensetzung dieses Glases eine ziemlich einfache. Weisser eisenfreier Sand und Potasche sind die Hauptbestandtheile des zur Schmelzung nothwendigen Satzes,

1) A. Hock, Sprechsaal 1877 Nr. 10 p. 70; 11 p. 77; Dingl. Journ. CCXXIV p. 623; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 326; Industrie-Blätter 1877 Nr. 40 p. 361; Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1877 Nr. 36 p. 285; 37 p. 298; Chem. Centralbl. 1877 p. 638.

2) Vergl. H. E. Benrath, Glasfabrikation 1875 p. 275.

und hat man sein Hauptaugenmerk nur darauf zu richten, feine hochgradige Potasche in Anwendung zu bringen, da die Gegenwart von Natronsalzen zur Bildung von klaren, leichtflüssigen Gläsern Veranlassung gibt, welche gewöhnlich das Ausschüren oder Blankschmelzen des Alabasterglases zur Folge haben. Dieser Umstand schliesst daher die Verwendung der meist sehr natronhaltigen Melasseasche aus. Es kann auf diese Thatsache nicht genug Gewicht gelegt werden, da in den Fabriken die Ursache des Ausschürens meist allen anderen Umständen, nur nicht der Qualität der Potasche zugeschoben wird. Die meisten Vorschriften zur Zusammensetzung des Gemenges für Alabasterglas enthalten auch „gebrannte Knochen“, welche zur Trübung des Glases beitragen sollen; doch scheint die Wirkung derselben ziemlich prekär, da auch ohne dieselben ganz gutes Alabasterglas hergestellt werden kann, und das gleiche Quantum gebrannter Knochen, in kalkhaltigen Gläsern zur Anwendung gebracht, ohne allen Einfluss bleibt. Zusatz von Borax erhöht den Glanz und die Leichtflüssigkeit des Glases, ist aber auch nicht unbedingt nöthig. Anwendung geringer Mengen gepulverten Talkes (Federweiss) ist in Folge der natürlichen Zusammensetzung (kieselsaure Magnesia) desselben und seiner Eigenschaft, kieselsäurereiche Glasflüsse zur leichteren Entglasung zu bringen, sehr zu empfehlen und sichert ein gutes Erzeugniss. Ein bewährter Satz für Alabasterglas [1]) ist nach dem Verf. folgender:

100	Gew.-Th.	Sand,
40	„	Potasche (mindestens 95 Proc. Kaliumcarbonat enthaltend),
5	„	Borax,
5	„	Federweiss.

Der Zusatz der Potasche ist aber veränderlich je nach der herrschenden Ofenhitze und kann bei sehr heiss gehenden Regenerativ-Gasöfen selbst auf 30 Theile für 100 Theile Sand herabgemindert werden. Befürchtet man bei sehr heiss gehenden Oefen oder bei langer Schmelzzeit ein Ausschüren des Glases, so empfiehlt es sich, jede lauter geschmolzene Fülle unter der Schmelzzeit auszuschöpfen, in kaltem Wasser zu schrecken und erst insgesammt in der Zeit des Lauterschürens der anderen in den Häfen befindlichen Gläser die vorher getrocknete Alabasterschmelze wieder einzulegen. Bisweilen tritt die Entglasung eines hell-, aber nicht ganz blankgeschürten Alabasters, der während der früheren Schmelzzeit ganz trübe war, sich aber erst beim Lauterschüren zum Durchgehen geneigt zeigte, erst beim Abgehenlassen und der hierbei eintretenden bedeutenden Abkühlung des Glases ein, und liefert dann noch ein ganz vorzügliches Produkt, weshalb man bei der Schmelzung dieses Glases nicht sehr ängstlich zu sein braucht.

Setzt man oben beschriebenem Gemenge färbende Metalloxyde

---

1) Aeltere Analysen und Angaben über Alabasterglas (von Schubarth, W. Stein und F. Stolba) siehe Jahresbericht 1855 p. 108; 1858 p. 245; 1870 p. 279.

zu, so erhält man, je nachdem das Glas blau, Türkis, grün, Chrysopras und unter sonstigen verschiedenen Bezeichnungen im Handel vorkommende Gläser. Für Türkis nimmt man auf obiges Gemenge 750 Grm. Kupferoxyd oder auch 2 Kilo krystallisirten Kupfervitriol, welchen man vor dem Einbringen in das Gemenge entwässert. Bei Anwendung von Kupferoxyd empfiehlt sich, dem Gemenge 2 Gewichtstheile Kalisalpeter zuzufügen, und durch die oxydirende Wirkung desselben eine Reduktion des Kupferoxydes zu verhüten, welche leicht eine Dunkelfärbung veranlassen kann. Für Chrysopras nimmt man auf das Gemenge 500 Grm. gelbes Uranoxyd und, damit ein grünlicherer Stich erzielt wird, auch etwa 50 Grm. Kupferoxyd. Selbstverständlich lassen sich durch Anwendung von Kobalt-, Chrom- und Manganoxyd auch andere Farbentöne erzielen, und ist es besonders das Manganoxyd in Combination mit reinem, unverbrennlichem Ceylon-Graphit, welche die Mittel geben, dem als Grundlage genommenen Alabasterglase eine schöne grauviolette Modefarbe zu ertheilen.

Setzt man dem Glassatze grössere Quantitäten Knochenasche oder Zinnoxyd zu, so erhält man das Milch- oder Beinglas[1]) — ein weisses, ganz trübes und zur Opalescenz geneigtes Glas, welches gegenwärtig, nachdem man geeignetere Gläser kennt, von der Anwendung zur Erzeugung von Beleuchtungsgegenständen ganz ausgeschlossen ist, da es die unangenehme Eigenschaft besitzt, die lichtspendende Flamme im blutrothen Umrissen durchscheinen zu lassen. Anstatt der Knochenasche hat O. Schür[2]) an vielen Orten den gebrannten Baker-Guano in Folge seines höheren procentischen Phosphorsäuregehaltes mit Erfolg in Vorschlag und in Anwendung gebracht. Das Beinglas hat die Eigenschaft, sich meist erst bei starker Abkühlung oder bei wiederholter Erwärmung an der Glasmacherpfeife und nachheriger langsamer Abkühlung zu trüben. Empfehlenswerthe Gemengevorschriften sind:

(α)			(β)		
100	Th.	Sand,	100	Th.	Sand,
30	„	Knochenasche,	35	„	Potasche,
30	„	Potasche,	30	„	gebrannter Baker-Guano,
5	„	Borax,	3	„	Kalisalpeter,
5	„	Mennige.	3	„	Zinnoxyd.

Diese Gläser wurden früher beinahe ausschliesslich zur Erzeugung der Lampenkugeln, Schirme und Beleuchtungsartikel überhaupt verwendet. Der Nachtheil, den die Anwendung derselben mit sich bringt, ist, wie schon erwähnt, der, dass sie verhältnissmässig wenig Licht durchlassen und der Flamme einen rothen Schein geben. Die moderne Glasindustrie hat bekanntlich nun vor einigen Jahren ein neues Material zur Erzeugung weissen undurchsichtigen Glases, den Kryolith, kennen gelernt. Derselbe wurde zuerst in Nordamerika für die Zwecke der

1) Vergl. H. E. Benrath, Glasfabrikation 1875 p. 276.
2) Jahresbericht 1862 p. 349.

Glasfabrikation verwendet; heute wendet man denselben in der deutschböhmischen Glasindustrie allgemein zur Fabrikation und Nachahmung des aus Belgien und Frankreich kommenden Opalglases (Kryolithglases)[1] an, ohne jedoch dem damit erzeugten Glase alle jene Eigenschaften in derselben Vollkommenheit wieder zu geben, wie sie den französischen Fabrikaten eigenthümlich sind. Die Wirkung des Kryoliths beruht hauptsächlich auf seinem Thonerdegehalt, welcher im Glassatze, wenn in genügender Menge vorhanden, eine feinkörnige Entglasung der Schmelze bei Abkühlung derselben bedingt.

Das Schmelzen und Bearbeiten des Kryolithglases ist aber mit so vielen Uebelständen und Schwierigkeiten verknüpft, dass dessen Erzeugung nicht überall geglückt ist. Ein zu grosser Kryolithgehalt verursacht eine Trübung des Glassatzes der durch seinen allzugrossen Fluorgehalt zu nachtheilige Wirkungen für Hafen und Ofen hat, während eine geringe Menge Kryolith, besonders in heissgehenden Oefen, ein dem Blankschüren sehr zugeneigtes Glas liefert. Weitere Uebelstände ergeben sich oft bei der Verarbeitung dieses Glases, indem dasselbe oft in der Entglasung bei der durch die Arbeit nöthigen, mehrmaligen Erwärmung und Abkühlung der zu fertigenden Gegenstände so weit fortschreitet, dass die fertige Waare rauh oder krätzig wird, was dieselbe hinsichtlich der Verkäuflichkeit gewiss nicht empfiehlt. Manchmal, wenn der Glassatz bleioxydhaltig war, treten auf der Oberfläche der gefertigten Waare dunklere Flecken auf, welche oft gar nicht oder nur durch mehrmaliges, langwieriges Antempern der fertigen Waare im Kühlofen bis zum beginnenden Erweichen — eine Operation, welche auch mehr die Wahrscheinlichkeit des Misslingens als des Gelingens für sich hat — zum Verschwinden zu bringen sind. Sehr selten eignet sich dieses Glas zur Dekoration mit Farben, indem unzersetzte Fluorverbindungen meist ein Ausschlagen der Farben im Ueberflusse bedingen. Normales Kryolithglas erhält man aus einem Gemenge von folgender Zusammensetzung:

100 Th. Sand,
20 „ Kryolith,
12 „ Soda,
4 „ Natronsalpeter,
2 „ Zink- oder Bleioxyd.

Das Glas aus diesem Gemenge schmilzt in höchstens 10 bis 12 Stunden und ist daher, wenn in demselben Ofen gleichzeitig andere Gläser geschmolzen werden, dem entsprechend später einzulegen. Allen Anforderungen, welche sich an ein undurchsichtiges, weisses Glas für die Zwecke der Erzeugung von Beleuchtungsartikeln stellen lassen, entspricht vollkommen das belgische oder französische Opalglas. Dasselbe lässt selbst bei geringer Dicke das Licht reichlich mit milchigem Scheine ohne Sichtbarkeit der rothen Flammencontouren durch und übt

1) Vergl. H. E. Benrath, Glasfabrikation 1875 p. 279 (und Jahresbericht 1868 p. 322; 1869 p. 329, 331; 1871 p. 412; 1874 p. 510, 513).

dadurch auf das Auge einen angenehmen, behaglichen Eindruck aus. Die von Hock ausgeführte Analyse des Kryolithglases [1]) einer vorzüglichen belgischen Lampenkugel ergab in 100 Theilen:

Kieselsäure	63,7
Bleioxyd	16,5
Eisenoxyd	0,3
Thonerde	16,8
Kali	2,3
	88,6

Hieraus ist ersichtlich, dass zur Trübung dieses Glases als ausschliessliches Mittel die Thonerde verwendet wurde, und dass, um die nachtheiligen Wirkungen der bedeutenden, durch die grosse Thonerdemenge hergebrachten Entglasung hinsichtlich der Dauerhaftigkeit der aus solchem Glase gefertigten Gegenstände aufzuheben, der entsprechende Glassatz eine sehr weiche Zurichtung, unter Zuhilfenahme eines ziemlichen Quantums Bleioxyd, erhielt. Verf. hat nun auf Grundlage des Analysen-Ergebnisses (und wie es scheint, von der Voraussetzung ausgehend, dass das Kryolith zur Erzeugung des „Kryolithglases" nicht nothwendig sei [2]) d. Redakt.) die Zusammensetzung eines entsprechenden Glassatzes versucht und ist nach vielfältigen Versuchen zu dem Resultate gekommen, dass der natürliche Feldspath nach seiner chemischen Zusammensetzung das geeignetste Material als Kieselsäure und zugleich Thonerde lieferndes Mineral zur Grundlage eines der Analyse nahe kommenden Glassatzes sei. Seine Vorschrift für diesen Glassatz ist sehr einfach und lautet:

100 Th. eisenfreier Feldspath,
22 „ eisen- und kupferfreie Mennige.

Dieses Glas schmilzt in sehr kurzer Zeit (ein Hafen von 100 Kilo Inhalt in 12 bis 14 Stunden) und bildet eine vollkommen homogene, leichtflüssige Masse, die sich leicht verarbeiten lässt und durch die ganze Dauer der Arbeit keiner Zersetzung unterworfen ist. In heissgehenden Oefen kommt es manchmal vor, dass sich das Glas während des Lauterschürens vollkommen blank ausschürt; es hat dies aber nichts zu sagen, da es sich ausnahmslos während des Abgehenlassens durch die eintretende Abkühlung wieder beschlägt und vollkommen weiss und undurchsichtig wird. Die aus diesem Glase gearbeiteten Gegenstände kommen in ihren Eigenschaften den belgischen und französischen gleich. Dem Glassatze zugefügte färbende Metalloxyde verleihen demselben in Folge seines hohen Bleigehaltes sehr reiche, satte Farbentöne, und machen es daher insbesondere zur Erzeugung von Luxuswaaren, wie Blumenvasen etc.,

1) Hagemann (Hofmann's Bericht 1875 I p. 675) und Williams (Jahresbericht 1869 p. 331) fanden beide bei der Analyse des Kryolithglases namhafte Mengen von noch unzersetztem Kryolith.

2) Drei Proben von Pittsburger Kryolithglas (vom Jahre 1876) zeigten bei qualitativer Prüfung namhafte Mengen von Fluor. D. Redakt.

sehr geeignet. Setzt man zu dem Gemenge einige Kilogramm gepochte Goldrubin-Zapfen, so erhält man ein schönes, durch die Masse gleichmässig gefärbtes, mattrosa Glas. Sehr geeignet ist auch die beim Alabasterglase bereits erwähnte Färbung mit Manganoxyd und gepulvertem Ceylon-Graphit, oder Kobaltoxyd und Ceylon-Graphit. —

Hock[1]) veröffentlichte ferner eine Abhandlung über die Fabrikation von Buntglas, die ganz und gar für den Praktiker geschrieben ist und neue technologische Gesichtspunkte nicht eröffnet.

Sidot[2]) stellte ein Glas dar aus phosphorsaurem Kalk. Der saure phosphorsaure Kalk gibt, wenn man ihn längere Zeit in Schmelzhitze erhält, die Temperatur zuletzt bis auf Weissglühhitze steigert und dabei geeignete Vorsichtsmaassregeln einhält, nach dem Erkalten einen in Durchsichtigkeit und sonstigen Eigenschaften dem gewöhnlichen Glase ganz ähnlichen Körper, welcher sich auch wie letzteres verarbeiten lässt. Dasselbe kann auch durch Zusatz von Metalloxyden gefärbt und geschliffen werden. In der Kälte wird es von Säuren nicht angegriffen, wohl aber in der Wärme, sowie auch durch heisse Kalilauge. Dagegen ist Fluorwasserstoffsäure ohne Einwirkung, eine Eigenschaft, die dieses Glas für gewisse Zwecke werthvoll machen kann. —

F. Capitaine[3]) construirte einen continuirlichen Schmelzofen für Wasserglas, der aber auch für zahlreiche andere chemische und metallurgische Zwecke geeignet erscheint. Indem wir auf die durch Abbildungen illustrirte Originalmittheilung verweisen, heben wir hervor, dass bereits (wie der Verf. anführt) Balmain und Parnell im Jahre 1849[4]) in England einen continuirlichen Schmelzofen für Glas sich patentiren liessen, der namentlich als Vorschmelzofen für Sulfatglas dienen sollte.

Zum Versilbern von Glas empfahl R. Böttger[5]) folgendes vereinfachte Verfahren. Man bringt fein zertheiltes weinsaures Silberoxyd, das sich in destillirtem Wasser in Suspension befindet, in eine Schale und giesst vorsichtig eine höchst verdünnte Ammoniaklösung zu, bis beinahe alles weinsaure Silberoxyd von dem Ammoniak aufgelöst ist; eine kleine Menge des Silberoxydes muss noch ungelöst bleiben und es darf sich durchaus kein Ammoniakgeruch in der Flüssigkeit bemerkbar machen. In diese Flüssigkeit wird der zu versilbernde, vorher gut gereinigte Glasgegenstand gebracht, worauf derselbe bereits nach 10 Minuten mit einer spiegelglänzenden Silberschicht gleichmässig überzogen ist. Will man auf diese Weise Spiegel herstellen, wozu die betreffende Glasplatte nur auf einer Seite belegt werden darf, so hängt man die von

1) Hock, Sprechsaal 1877 Nr. 34 p. 259; 35 p. 268; 36 p. 277.
2) Sidot, Compt. rend. LXXXIV p. 1501; Monit. scientif. 1877 p. 850; Chemic. News 1877 XXXVI Nr. 922 p. 48.
3) F. Capitaine, Dingl. Journ. CCXXV p. 295.
4) Vergl. Dingl. Journ. CXII p. 393.
5) R. Böttger, Jahresbericht des Frankfurter phys. Vereins 1876/77 p. 64; Deutsche Industrie-Zeit. 1877 p. 146.

einem passenden Rahmen gehaltene Glasplatte derart über der Flüssigkeit auf, dass eben nur die untere Seite derselben von dem Silberbade bespült wird. Um die Silberschicht zu verstärken, ist es nur nöthig, das Verfahren mehrmals zu wiederholen [1]). Das weinsaure Silberoxyd gewinnt man in der Weise, dass man 17 Grm. Silbernitrat, in einer beliebigen Menge Wasser gelöst, mit 28 Grm. ebenfalls mit beliebiger Menge Wassers gelösten Seignettesalzes (weinsaures Kali-Natron) zusammengiesst, worauf sich sofort das weinsaure Silberoxyd als weisses Pulver abscheidet. Letzteres süsst man auf dem Filter dreimal mit destillirtem Wasser aus. Das weinsaure Silberoxyd wird mit destillirtem Wasser in lichtgeschützten Flaschen aufbewahrt. —

Im vorigen Jahresberichte [2]) brachten wir ein Referat H. Debray's über das Verfahren des Pariser Ingenieurs Lenoir, nach welchem Silberspiegel von besserer Beschaffenheit als bisher dargestellt werden können. Dasselbe beruht darauf, dass das versilberte Glas mit einer Lösung von Quecksilbercyankalium übergossen wird, durch welche ein Theil des Silbers wieder gelöst, anderntheils aber ein sehr weisses und festhaftendes Silberamalgan gebildet wird. Nach der nun veröffentlichten Patentbeschreibung [3]) ist hier noch Folgendes nachzutragen. Die Glastafel wird mit Silber überzogen nach einer der bekannten Methoden; ist dies geschehen, so wird die Oberfläche durch Uebergiessen mit Wasser von allem Satz befreit. Auf die versilberte Fläche giesst man eine Lösung eines Quecksilbersalzes, wozu mehrere derselben mit Erfolg zu verwenden sind. Am besten eignet sich aber folgende: Quecksilbercyanid 16 Theile, Cyankalium (wie es im Handel vorkommt) 5 Theile und Wasser 100 Theile. Diese Lösung wird filtrirt und noch mit ungefähr ihrem 10fachen Volumen Wasser verdünnt. Sobald dieselbe auf die versilberte Fläche gegossen wird, wird letztere weiss und amalgamirt und nimmt die Spiegelfläche am Glas vollständig den Glanz der amalgamirten Stanniolspiegel an. Die Farbe verbessert sich mit der Zeit, da die Silberhaut immer besser von dem Quecksilber durchdrungen wird. Die Lösung soll nicht länger als 2 bis 3 Sekunden auf dem Glase verbleiben und muss dann abgegossen werden, da im andern Fall der Quecksilberniederschlag zu gross sein und den Glanz beeinträchtigen könnte. Nachdem die Lösung entfernt ist, wird mit kaltem Wasser gut gewaschen und die Glasplatte in verticale Lage gebracht zum Abtropfen und Trocknen, worauf sie dann auf der Rückseite wie gewöhnlich lackirt und gemalt werden kann [4]). —

1) Vorstehende Vorschrift hat eine bedenkliche Aehnlichkeit mit einer von C. Himly (Poggend. Annal. CLX p. 105; Industrie-Blätter 1877 Nr. 31 p. 282) gegebenen. D. Redakt.

2) Jahresbericht 1876 p. 656.

3) Lenoir, Bayer. Industrie- und Gewerbebl. 1877 p. 18; Dingl. Journ. CCXXV p. 78; Sprechsaal 1877 Nr. 12 p. 86; Industrie-Blätter 1877 Nr. 9 p. 88; 21 p. 191; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 18.

4) Lenoir's Verfahren wurde J. H. Johnson (am 31. Mai 1875; Nr. 1988) für England patentirt.

Henry de Fontenay[1]) publicirte eine umfängliche (noch nicht vollendete) Arbeit über die Statistik der Glasindustrie. Bis jetzt sind in Betracht gezogen: Deutsches Reich, die Vereinigten Staaten, Grossbritannien, Oesterreich, Ungarn, Belgien, Dänemark, Spanien, Frankreich und Italien. In den Sitzungsberichten vom 7. Mai 1877 der Verhandlungen zur Beförderung des Gewerbfleisses gibt Ad. Frank[2]) zahlreiche statistische und wirthschaftliche Beiträge über die Glasindustrie der europäischen Industriestaaten.

1) Henry de Fontenay, Bullet. de la société d'encouragement 1877 Février p. 70; Mars p. 70; Avril p. 197.

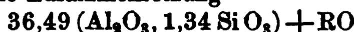
2) Ad. Frank, Sitzungsberichte etc. vom 7. Mai 1877 (p. 88—92; im Auszuge mitgetheilt Deutsche Industriezeit. 1876 p. 243).

B. *Keramik.*

C. Bischof[1]) berichtete über zwei zu Znaim vorkommende Kaoline. *Kaolin I* zeigte bei 120° C. getrocknet, folgende Zusammensetzung:

Thonerde	39,17	
Kieselsäure, chemisch gebunden	44,61	46,14
„ mechanisch beigemengt	1,53	
Magnesia	0,04	
Kalk	0,63	
Kali (vorherrschend)	0,25	
Glühverlust (Wasser)	13,57	
	99,83	

woraus Bischof die Zusammensetzung



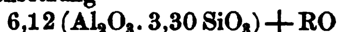
$$36,49\,(Al_2O_3, 1,34\,Si\,O_3) + RO$$

und den Feuerfestigkeitsquotienten 27,60 d. h. eine ausserordentlich hohe Zahl berechnet. Demgemäss erhielt sich der Kaolin bei Platinschmelzhitze bei porzellanartiger Verdichtung völlig scharfkantig. Sehr gross ist sein Bindevermögen, nämlich 6—7.

Kaolin II ist ein Rohkaolin, der etwa 50 Proc. Kaolinthon erhält. Derselbe enthält:

Thonerde	23,11	
Kieselsäure, chemisch gebunden	23,66	66,66
„ mechanisch beigemengt	43,00	
Magnesia	0,05	
Kalkerde	0,52	
Eisenoxyd	0,58	
Kali (vorherrschend)	1,78	
Glühverlust (Wasser)	7,42	
	100,12	

woraus die Zusammensetzung



$$6,12\,(Al_2O_3 . 3,30\,SiO_3) + RO$$

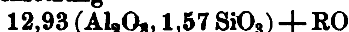
und der Feuerfestigkeitsquotient 1,85 berechnet wird. Der Grad der Feuerfestigkeit ist demnach nicht bedeutend.

Kaolin III. ist das Schlämmprodukt von Kaolin II. Die Zusammensetzung ist folgende:

1) C. Bischof, Dingl. Journ. CCXXIV p. 434; Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1877 Nr. 24 p. 189; 25 p. 196; Thonindustrie-Zeit. 1877 Nr. 31 p. 250.

Thonerde	36,63	
Kieselsäure, chemisch gebunden	38,37	50,38
„ mechanisch beigemengt	12,01	
Magnesia	0,05	
Kalk	0,44	
Eisenoxyd	0,64	
Kali (vorherrschend)	0,98	
Glühverlust (Wasser)	11,12	
	100,24	

woraus die Zusammensetzung



$$12{,}93\,(Al_2O_3, 1{,}57\,SiO_3) + RO$$

und der Feuerfestigkeitsquotient 8,24 folgt. In Bezug auf den Feuerfestigkeitsquotienten und das damit im Einklange befindliche pyrometrische Resultat steht der Kaolin dem geschlemmten Zettlitzer Normalkaolin gleich. Sein Bindevermögen wurde = 6 gefunden. Verf. rühmt die Feuerfestigkeit der aus Kaolin I. hergestellten Steine und ihre Widerstandsfähigkeit gegen die Angriffe der Ofenschlacke bei sehr hohen Temperaturen. Die Kaoline befinden sich in Besitz der Firma Heinrich Kallab in Znaim. —

H. Seger[1]) macht Mittheilungen über die Zusammensetzung und Schmelzbarkeit einiger Feldspathe. Die Anregung hierzu wurde gegeben durch Widersprüche, welche der Verf. in früheren Arbeiten über die Schmelzbarkeit der Feldspathe und über die Schmelzbarkeit leichtflüssiger Thone zu erblicken glaubte. Diese Widersprüche wurden bei näherem Eingehen aber noch dadurch verschärft, dass die praktischen Schmelzversuche des Verfassers nahezu das Gegentheil von dem ergaben, was er nach einem anderweitig aufgestellten und an einer Reihe von Feldspathen anscheinend sicher festgestellten Gesetze glaubte erwarten zu dürfen. C. Bischof hatte, bevor der Verf. selbst Gelegenheit hatte, sich mit der Frage der Schmelzbarkeit der Feldspathe zu befassen, eine Reihe von Feldspathanalysen[2]) veröffentlicht, aus welchen er die im Jahresberichte 1876 pag. 670 niedergelegten Schlüsse zieht.

Ohne die Richtigkeit der gemachten Beobachtungen irgendwie anzweifeln zu wollen, schienen dem Verf. die aus den Versuchen gezogenen und als *allgemein gültiges Gesetz* hingestellten Schlussfolgerungen doch aus zwei triftigen Gründen nicht unanfechtbar. Die oben gedachte Zahl ist in derselben Weise aus den Zahlen der Analyse entstanden, wie die für die leicht schmelzenden Thone von Bischof angewendete. C. Bischof bildet aus dem Verhältniss der Flussmittel zur Kieselsäure und Thonerde einerseits, und der Thonerde zur Kieselerde anderseits, nach dem allgemeinen Schema:



$$a\,Al_2O_3 + b\,SiO_3 + RO = a\left(Al_2O_3 + \frac{b}{a}\,SiO_3\right) + RO$$

einen einzigen Zahlenausdruck, indem er das Thonerdeflussmittelverhält-

1) H. Seger, Thonindustrie-Zeit. 1877 Nr. 45 p. 362.
2) Vergl. Jahresbericht 1876 p. 665.

niss a mit dem Thonerde-Kieselsäureverhältniss $\frac{a}{b}$ multiplicirt. Diese Schmelzbarkeitszahl $\frac{a.b}{a}$ drückt aber nichts anders als das Verhältniss der Flussmittel zur Kieselsäure aus, während das Verhältniss der Flussmittel zur Thonerde durch eine willkürliche Multiplikation und eine Division entfernt ist, die Menge der Thonerde den Zahlenausdruck also überhaupt nicht alterirt. Mit der Erhöhung dieser Bischof'schen Schmelzbarkeitszahl erhöht sich aber nach dem aufgestellten Gesetze die Leichtflüssigkeit der Feldspathe, während bei den nicht feuerfesten Thonen umgekehrt mit dem Wachsen der Zahl die Leichtflüssigkeit abnehmen soll. Die Annahme gerade entgegengesetzten Verhaltens bei sonst wenigstens qualitativ ähnlichen und quantitativ sich häufig in ihrer Zusammensetzung nähernden Stoffen erscheint zu auffallend, um nicht wenigstens Zweifel an der allgemeinen Gültigkeit des Bischof'schen Schmelzbarkeitsgesetzes für die Feldspathe aufkommen zu lassen. Aber auch abgesehen von diesem Widerspruche müsste das Bischof'sche Gesetz schon darum Bedenken erregen, weil es im Widerspruch steht mit den praktischen Erfahrungen in Bezug auf die Schmelzbarkeit der dem Feldspath durchaus analogen Glasflüsse, bei welchen, unter sonst gleichen Verhältnissen, erfahrungsmässig die Leichtflüssigkeit mit der Erhöhung des Kieselsäuregehaltes abnimmt, und die Bischof'schen Versuche geben durchaus keinen Anhalt dafür, warum mit zunehmendem Kieselsäuregehalt bei den Feldspathen die Leichtflüssigkeit zunehmen sollte, um so mehr als auch die leichtflüssigen Thone, zwischen denen und den Glasflüssen der Feldspath nach seiner Zusammensetzung in der Mitte steht, ein ähnliches Verhalten zeigen wie die Glasflüsse.

Es führen diese Erwägungen dazu, dass die bei der Berechnung der Schmelzbarkeitszahl für die Feldspathe von Bischof in Betracht gezogenen Faktoren doch wohl nicht die allein maassgebenden sein können, sondern dass wesentlich beeinflussende Momente ausser Acht gelassen worden sind. Es ist auch durchaus nicht schwierig, wenigstens ein derartiges Moment herauszufinden, und dies ist die Natur der vorhandenen Flussmittel. Bei der Aufstellung einer Schmelzbarkeits- oder Feuerfestigkeitszahl für die Thone, namentlich die feuerfesten, kann man dieses Moment, um einen annähernden Zahlenausdruck zu gewinnen, wohl vernachlässigen, weil die absolute Menge der Flussmittel eine relativ geringe ist, nicht aber bei den Feldspathen, wo sie einen beträchtlichen Procentsatz ausmachen. Bei dem schon vorhin herangezogenen Analogon der Glasflüsse ist es ja bekannt, dass die Schmelzbarkeit nicht allein von der Menge der Flussmittel gegenüber dem Sande, sondern ebenso von der Natur der Flussmittel und dem gegenseitigen Mengenverhältniss abhängig ist, und einen gleichen Einfluss wird man auch von vorn herein für die Feldspathe annehmen müssen. Die Verschiedenheit in Natur und Mengenverhältniss der Flussmittel tritt in den von dem Verf. untersuchten

Feldspathen zufällig stärker hervor, als es bei den von Bischof untersuchten der Fall war, und daher mag es auch kommen, dass dieselben sich dem von Bischof aus dem Experiment abgeleiteten Gesetze nicht fügen.

Die untersuchten Feldspathe waren folgende:

1) Fleischrother Feldspath aus dem Granit von Chotoun bei Prag;
1a) Weissgrauer Feldspath desselben Vorkommens, mit dem vorigen verwachsen;
2) Weisslicher Feldspath von Bischofteinitz;
3) " " " "
4) Weisslicher Feldspath von Hagendorf bei Weiden in Bayern;
5) Norw. Feldspath aus der k. Porcellan-Manufaktur in Charlottenburg.

Die chemische Analyse dieser 6 Feldspathe ergab Folgendes:

	1.	1a.	2.	3.	4.	5.
Kieselsäure	62,79	63,21	65,35	64,67	64,80	64,98
Thonerde	20,51	22,93	19,38	20,14	19,83	19,18
Eisenoxyd	0,47	0,45	0,33	0,25	0,22	0,33
Baryt	2,83	0	0	0	0	0
Kalk	Spur	3,62	0	0	0	Spur
Magnesia	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	0,25
Kali	9,44	1,25	11,18	11,35	11,63	12,79
Natron	4,08	8,45	3,74	3,58	3,23	2,32
Glühverlust	0,21	0,59	0,25	0,36	0,67	0,48
	100,33	100,50	100,23	100,35	100,38	100,33

Bei diesen Analysen fällt zunächst in die Augen einerseits der bedeutende Barytgehalt des fleischrothen Feldspathes von Chotoun, welcher in einem so hohen Maasse in einem Feldspath kaum noch gefunden worden ist, wiewohl von A. Mitscherlich ein geringer Barytgehalt in einer grossen Anzahl von Graniten nachgewiesen worden ist, andererseits die grosse Abweichung, welche der darin eingewachsene weissliche Feldspath in seiner Zusammensetzung zeigt. Nach der Natur der Flussmittel charakterisirt sich der Feldspath 1 als Kali-Natron-Barythaltig, 1a als Natron-Kalkhaltig. Die übrigen enthalten überwiegend Kali mit nicht unbeträchtlichem Natrongehalt.

Berechnet man nach dem Vorgange Bischof's das Verhältniss der Flussmittel (wobei das Eisenoxyd, als Oxydul umgerechnet, denselben zugezählt wird) zur Thonerde und Kieselsäure, so erhält man folgende Zahlen:

1. $RO + 1{,}05\ Al_2O_3 + 3{,}61\ SiO_3$
1a. $RO + 1{,}02\ Al_2O_3 + 3{,}17\ SiO_3$
2. $RO + 1{,}03\ Al_2O_3 + 3{,}90\ SiO_3$
3. $RO + 1{,}07\ Al_2O_3 + 3{,}87\ SiO_3$
4. $RO + 1{,}08\ Al_2O_3 + 3{,}97\ SiO_3$
5. $RO + 1{,}01\ Al_2O_3 + 3{,}86\ SiO_3$

Die Bischof'schen Zahlenausdrücke für die Schmelzbarkeit würden hiernach sein:

1	1a	2	3	4	5
3,61	3,17	3,90	3,87	3,97	3,86

Nach dem Bischof'schen Gesetze, nach welchem die grösseren Zahlen den leichter schmelzbaren, die kleineren Zahlen den schwerer schmelzbaren Feldspathen entsprechen, würde erwartet werden, dass die Feldspathe 1 und 1a sich als die schwerer schmelzbaren gegenüber den andern erweisen würden; das praktische Resultat gestaltete sich jedoch wesentlich anders.

Zur vergleichenden Feststellung der Schmelzbarkeit wurden aus dem fein gepulverten Feldspath reguläre Tetraëder von ca. 2 Centim. Kante hergestellt und zwar einerseits mit einem Zusatze von 10 Proc. Grünstädter Thon, andererseits mit etwas Stärkekleister als Bindemittel. Die Tetraëder wurden mit der Hand geformt und dann auf einer matten Glastafel so geschliffen, dass sie vollkommen ebene Flächen, scharfe Kanten und Ecken erhielten. Sechs solcher Körper wurden in einem Kreise auf einen kleinen Teller aus feuerfestem Thon gestellt, mit einer ebenfalls aus Thon gebildeten Glocke überdeckt und genau in der Mitte einer dickwandigen cylindrischen Muffel aufgestellt, welche in einem Windofen bei Koksfeuer bis zu beginnender Weissgluth erhitzt wurde. Bei mehrfacher Wiederholung des Versuchs, um etwaige ungleichmässige Erhitzung hervortreten zu lassen, zeigte sich der Natron-Kalkhaltige Feldspath 1a als der bei weitem leichtflüssigste. Sowohl die reinen als mit Thon versetzten Proben zeigten sich zu einem vollkommen sphäroidischen Emailtropfen zusammengezogen, welcher nicht einmal die frühere Gestalt erkennen liess; diesem am nächsten war der barythaltige Feldspath, welcher, stark erweicht, Ecken und Kanten völlig verloren hatte, indess konnte man aus der Form des Tropfens noch das ursprüngliche Tetraëder sich reconstruiren. Bei den übrigen Proben war die Form völlig erhalten, nur zeigte sich die Masse porzellanartig dicht, stark durchscheinend, schwach glasirt, nur mit ganz gering gerundeten Ecken und Kanten. Unterschiede zwischen den Feldspathen 2, 3, 4, 5, liessen sich mit Bestimmtheit nicht erkennen, was übrigens ein Blick auf die fast ganz übereinstimmenden Analysen erklärlich macht. Sollte man nun den Kieselsäuregehalt der Feldspathe, wie es das Bischof'sche Gesetz thatsächlich verlangt, als allein maassgebend für die Schmelzbarkeit ansehen, so würde dieser Versuch nach der Meinung des Verf.'s das Gegentheil von dem erweisen, was Bischof durch eine Reihe von Versuchen glaubt festgestellt zu haben, indem es in diesem Falle nicht die kieselsäurereichsten, sondern die kieselsäureärmsten Feldspathe sind, welche die leichteste Schmelzung aufweisen. Wie schon auseinandergesetzt, ist dieses aber nicht das allein in Betracht kommende Verhältniss, sondern von schwerwiegendem Einfluss ist ein Moment, welches in dem Zahlenausdruck überhaupt nicht enthalten ist, nämlich der Einfluss der Natur und des gegenseitigen Mengenverhältnisses der Flussmittel. Ueber diesen Einfluss gibt uns die wissenschaftliche Forschung bisher keinen Aufschluss, wir wissen aus der praktischen Erfahrung der Glasfabrika-

tion, dass Kaligläser und Kalikalkgläser unter sonst gleichen Verhältnissen schwerer schmelzbar sind als Natron-, Natron-Kali- und Natronkalkgläser, und dass im Allgemeinen die Schmelzbarkeit eine um so grössere wird, je grösser die Anzahl verschiedener Flussmittel in einem Glase ist. Aus naheliegenden Gründen kann auch die Zahl, welche von dem Verf. als die richtigere für die Feststellung der Schmelzbarkeit der Thone und ähnlicher Stoffe angegeben ist, zur Vergleichung nicht dienen, da dieselbe nur eine annähernde Werthbestimmung ausdrückt, weil sie dem Einfluss der Natur der Fussmittel nicht Rechnung trägt. Diese Zahlen würden die Schmelzbarkeit der Feldspathe folgendermaassen ausdrücken:

1	1a.	2	3	4	5
1,46	1,35	1,30	1,37	1,37	1,27

und nur bedeuten, dass die Feldspathe in ihrem Schmelzpunkte relativ nahe bei einander liegen, ohne einen Schluss zu gestatten, welcher von ihnen der leichteste, und welcher der am schwersten schmelzende ist. —

H. Seger und Jul. Aron[1]) schlugen einen neuen Weg der Analyse der Kaoline ein, der eine genauere Kenntniss der Eigenschaft derselben für Fabrikationszwecke zu gewinnen gestattet. Bei den früheren Untersuchungen von Forchhammer, Brongniart und Malaguti[2]) war das Hauptinteresse immer dem Thon zugewendet, man bemühte sich auf chemischem Wege den Thon zu zerlegen, während die anderen in dem Kaolin enthaltenen Substanzen in der Regel als Ballast betrachtet wurden, die ausser Spiel zu lassen seien. Eine andere Auffassung muss aber Platz greifen, wenn man die Kaoline vom Standpunkte der Fabrikation aus betrachtet. Hier spielen jene Gesteinstrümmer, die den Kaolinthon begleiten, und die durch den Schlämmprocess, und wäre er noch so fein, nicht völlig zu beseitigen sind, eine wichtige Rolle und bedürfen deshalb einer ganz besonderen Berücksichtigung. In der That muss man sich fragen, woher denn die für die Praxis so tiefgreifenden Unterschiede der Kaoline verschiedener Fundstätten rühren, wenn doch nach den Ergebnissen jener oben erwähnten Forschungen das Wesentliche in den Kaolinen, der Thon, in allen oder nahezu allen eine gleiche Zusammensetzung hat. Woher kommen die Unterschiede in der Fettigkeit, in der Schwindung, in der Farbe, in der Schmelzbarkeit etc.? Man wird sich der Lösung dieser Fragen nähern können, wenn man sich bemüht, die Körper, die den Kaolinthon begleiten, und die, wofern man einen Kaolin zur Fabrikation benutzen will, mit in die Zusammensetzung der Fabrikate eintreten, ihrer Art und Menge nach zu bestimmen und ihren Einfluss auf die für die Fabrikation ins Gewicht fallenden Eigenschaften der Masse zu studiren. — Die den Kaolinthon begleitenden Mineralien sind hauptsächlich Quarz und Feldspath oder feldspathähn-

---

1) H. Seger und Jul. Aron, Notizblatt etc. 1876 Nr. 4 p. 286; Thonindustrie-Zeit. 1876 I Nr. 1 p. 3; 2 p. 11; 3 p. 20.

2) Vergl. J. Percy, Metallurgie. Bearbeitet von Fr. Knapp. 1862 Bd. I p. 214.

liche Mineralien. Da es nicht wol angeht, durch die Analyse den Feldspath von den ihm ähnlichen Silicaten zu trennen, so bleibt vorerst nichts übrig, als diese Beiden zusammenzuwerfen und sie kurzweg als Feldspath zu betrachten, eine Annahme, die zwar fehlerhaft ist, die aber immerhin gestattet, dem erstrebten Ziele näher zu kommen. Nimmt man also an, dass man es es neben dem Kaolinthon nur noch mit Quarz und Feldspath zu thun hätte, dann ist es möglich, der Constitution der Kaoline näher zu treten und direkt aus der Analyse Aufschlüsse über ihr Verhalten bei der Fabrikation und einen festen Anhalt für die Zusammensetzung der Massen bei wechelnden Rohmaterialien zu gewinnen. Von diesem Gesichtspunkte ausgehend, haben die Verff. eine Reihe von Kaolinen, in geschlemmtem Zustande, wie sie in den Handel kommen und verarbeitet werden, auf ihre näheren Bestandtheile untersucht. Es sind dies 3 Kaoline aus der Gegend von Pilsen: Ledetz, Kottiken und Tremosna, Kaolin von Zettlitz, von Lettin, von Kaschkau, von Sennewitz und endlich die aus dem Letzteren in der Königl. Porzellan-Manufaktur zu Charlottenburg hergestellte gewöhnliche Porzellanmasse.

Die Elementaranalyse führte zu nachstehender Zusammensetzung:

	Kaolin von Ledetz Proc.	Kaolin von Kottiken Proc.	Kaolin von Tremosna Proc.	Kaolin von Zettlitz Proc.	Kaolin von Lettin Proc.	Kaolin von Kaschkau Proc.	Kaolin von Sennewitz Proc.	Masse d. Kgl. Porc.-Manufaktur Proc.
Kieselsäure .	49,19	49,91	49,48	46,82	57,08	56,72	64,87	63,07
Thonerde . .	36,73	35,99	36,64	38,49	29,94	31,07	23,83	24,67
Eisenoxyd . .	0,81	0,63	0,66	1,09	0,65	0,59	0,83	0,59
Magnesia . .	0,18	0,30	0,41	Spur	0,49	0,22	0,50	0,40
Kali	1,18	0,75	1,60	1,40	2,26	0,51	1,39	4,25
Wasser . . .	12,41	12,34	11,99	12,86	9,87	11,18	8,36	7,00

Diese Zahlen geben nun durchaus kein Bild von der Beschaffenheit jener Kaoline und von den Eigenschaften, die man bei der Fabrikation von ihnen erwarten darf. Wesentlich anders gestaltet sich das Bild aber, wenn man sich bemüht, die Zusammensetzung der wirklichen Thonsubstanz, d. h. des Verwitterungsproduktes des Feldspaths zu ermitteln und zugleich die Natur der unverwitterten staubfeinen Gemengtheile der Kaoline zu ergründen. Die Trennung dieser in ihren Eigenschaften verschiedenen Bestandtheile der Kaoline geschah auf dem Wege der rationellen Analyse durch Zerlegung der Thone mit concentrirter Schwefelsäure. Auf diesem Wege gelingt es, die Thonsubstanz von den Mineraltrümmern zu trennen. Während bei der in dieser Weise bewirkten Zersetzung der Kaoline der verbleibende, durch Schwefelsäure nicht zersetzbare Rest von früheren Analytikern einfach als „Quarzsand" aufgeführt oder überhaupt nicht weiter untersucht wurde, begnügten sich die Verff. hiermit nicht, sondern sie untersuchten denselben näher auf seine Zusammensetzung, und zwar bestimmten sie die in ihm enthal-

tene Kieselsäure, sowie die Thonerde, eventuell die Summe von Thonerde und Eisenoxyd.

Nachstehende Tabelle gibt bei den oben aufgeführten Kaolinen die in denselben enthaltenen Mengen unverwitterter Mineraltrümmer, sowie deren Zusammensetzung an:

	Kaolin von Ledetz Proc.	Kaolin von Kotti-ken Proc.	Kaolin von Tre-mosna Proc.	Kaolin von Zett-litz Proc.	Kaolin von Lettin Proc.	Kaolin von Kasch-kau Proc.	Kaolin von Senne-witz Proc.	Masse d. Kgl. Porc.-Manu-faktur Proc.
Gesammtmenge der Mineraltrümmer .	11,74	12,59	9,71	3,45	25,91	21,49	36,22	45,08
Darin								
Kieselsäure . .	9,05	10,65	7,91	3,04	23,28	21,29	35,98	38,09
Thonerde . . .	1,70	1,21	1,09	0,21	1,73	0,11	0,14	4,15
Alkalien . . . (als Rest)	0,99	0,73	0,71	0,20	0,90	0,09	0,10	2,84

Unter der bereits früher besprochenen Voraussetzung, dass nur Quarz und Feldspath in diesem sandigen Rückstande enthalten sei, ist es thunlich, aus dem Thonerdegehalt mit Zuhülfenahme der chemischen Formel die Menge des Feldspaths zu berechnen. Wenn nun letzterer von dem Gesammtrückstande in Abzug gebracht wird, so gibt der Rest die Menge des in dem Kaoline befindlichen Quarzes. Man erhält so procentisch den Gehalt des Kaolins an Quarz, Feldspath und wirklicher Thonsubstanz. Aber auch die Zusammensetzung des Thons lässt sich mit Zuhülfenahme der oben aufgeführten Elementaranalysen und der im sandigen Rückstande bestimmten Mengen von Kieselsäure und Thonerde ohne Schwierigkeit berechnen. Die folgenden Tabellen geben den Gehalt der Kaoline an Thon, Quarz und Feldspath einerseits und die Zusammensetzung der in ihnen enthaltenen Thonsubstanz andrerseits in Procenten an, wie sie in der eben besprochenen Weise ermittelt wurden.

	Kaolin von Ledetz Proc.	Kaolin von Kotti-ken Proc.	Kaolin von Tre-mosna Proc.	Kaolin von Zett-litz Proc.	Kaolin von Lettin Proc.	Kaolin von Kasch-kau Proc.	Kaolin von Senne-witz Proc.	Masse d. Kgl. Porc.-Manu-faktur Proc.
Thonsubstanz .	88,26	87,41	90,29	96,55	74,09	78,51	63,77	54,92
Quarz . . .	3,08	6,40	4,08	2,30	17,21	20,90	35,50	23,52
Feldspath . .	8,66	6,19	5,63	1,15	8,70	0,59	0,73	21,56
Zusammensetzung der Thonsubstanz der untersuchten Kaoline.								
Kieselsäure . .	45,36	44,76	45,98	45,36	45,63	45,00	45,30	45,46
Thonerde . .	39,58	39,65	39,36	39,71	38,08	39,32	37,15	37,35
Eisenoxyd . .	0,92	0,72	0,73	1,13	0,88	0,75	1,29	1,07
Magnesia . .	0,20	0,34	0,45	—	0,66	0,28	0,78	0,73
Kali	0,21	0,02	0,99	1,24	1,84	0,53	2,02	2,57
Wasser . . .	14,02	14,07	13,28	13,32	13,82	14,20	13,11	12,74

Nach dieser Zerlegung der durch die Gesammtanalyse gefundenen Zahlen gewinnt man einen klaren Einblick in die Zusammensetzung der Kaoline und kommt zu dem Resultate, dass, wie die letzte Tabelle zeigt, die Hauptmasse, welche dem Ganzen seinen Charakter ertheilt, bei allen nahezu dieselbe Zusammensetzung zeigt.

Betrachtet man die aufgeführten Analysen näher, so sieht man, dass der Unterschied der verschiedenen Kaolinarten nicht eigentlich in der Zusammensetzung der in ihnen enthaltenen Thonsubstanz liegt. Dies hatten ja auch die Untersuchungen von Forchhammer und Brongniart und Malaguti bereits festgestellt. Der Verff. Analysen bestätigen das Resultat jener Forscher. Bis auf geringe Unterschiede, deren Ursprung noch zum Theil auf Ungenauigkeiten zurückzuführen sein dürfte, die sich bei den Methoden der rationellen Analyse nicht ganz leicht vermeiden lassen, gewahrt man eine grosse Gleichmässigkeit in der Zusammensetzung der Thonsubstanz und berechnet sich aus jenen Zahlen für dieselbe die chemische Formel: $3Al_2O_3 + 6SiO_2 + 6H_2O$ übereinstimmend mit der von Forchhammer aufgestellten. Wenn man nun trotz dieser Uebereinstimmung in der chemischen Zusammensetzung der Thonsubstanz bei der praktischen Verwendung jener Kaoline ganz bedeutende Unterschiede in den Eigenschaften bemerkt, so liegt dies jedenfalls in erster Linie an der Art und Menge der unzersetzten Mineraltrümmer, die in ihnen enthalten sind. Und in dieser Richtung sind allerdings, wie aus jenen Tabellen hervorgeht, ganz erhebliche Unterschiede vorhanden. Es zeigt sich, dass bei den untersuchten Kaolinerden (die Masse der Porzellan-Manufaktur sei hierbei ausgeschlossen) der Gehalt schwankt:

an Thonsubstanz	von	63,77 Proc.	bis	96,55	Proc.
„ Quarz	„	2,30 „	„	35,50	„
„ Feldspath	„	0,59 „	„	8,70	„

Diese Unterschiede in dem Gehalt an jenen Körpern müssen technisch sehr wesentliche Verschiedenheiten in dem Verhalten jener Erden hervorbringen. In der Porzellan-Manufaktur zu Berlin wird für gewöhnliche Porzellanmasse Kaolin von Sennewitz verarbeitet. Indem man diesen Kaolin als Grundlage nimmt, kommt man in der Praxis zu einer bestimmten Zusammensetzung der Masse, die den Anforderungen der Technik für die Bearbeitung derselben im ungebrannten Zustande, sowie für das Verhalten im Ofen entspricht. In derselben Manufaktur wird für manche Zwecke auch Kaolin von Lettin gebraucht. Wollte nun Jemand empirisch in die gewöhnlich benutzte Porzellanmasse statt des Kaolin von Sennewitz einfach den Kaolin von Lettin einführen und dabei auf ein analoges Verhalten der Masse rechnen, so würde er sicher fehlgehen, wie das ohne Weiteres aus dem Ergebniss der Analyse sich ableitet:

	Kaolin von Sennewitz	Kaolin von Lettin
Thonsubstanz .	63,77	74,09
Quarz	35,50	17,21
Feldspath . .	0,73	8,70

In der Königl. Porzellanmanufaktur wird die Porzellanmasse aus 200 Theilen Kaolin von Sennewitz und 60 Theilen Feldspath zusammengestellt. Hieraus berechnet sich mit Zugrundelegung vorstehender Analyse des Kaolins von Sennewitz die Zusammensetzung der Porzellanmasse:

Thonsubstanz .	49,50	Proc.
Quarz	27,31	„
Feldspath . .	23,64	„

Würde man nun nach demselben Recepte Kaolin von Lettin statt des Kaolin von Sennewitz der Masse incorporiren, so würden sich für die Zusammensetzung der letzteren nach dem analytischen Befund folgende Zahlen ergeben:

Thonsubstanz .	56,99	Proc.
Quarz	13,24	„
Feldspath . .	29,77	„

H. Seger[1]) studirte den Einfluss der näheren Bestandtheile des Thones auf die Schmelzbarkeit. Fasst man die Resultate der angestellten Versuche und der zu ihrer Erklärung dienenden theoretischen Erörterungen kurz zusammen, so würden sie sich in folgenden Sätzen zusammenfassen lassen: 1. Die Feuerfestigkeit eines Thones durch eine Zahl auszudrücken, ist nur unter der Voraussetzung statthaft, dass alle Theile desselben wirklich mit einander eine einzige chemische Verbindung bilden; eine aus der chemischen Analyse des Thones als Ganzes abgeleitete Zahl kann daher nur das Verhalten bei der äussersten Temperaturgrenze des völligen Flusses ausdrücken, giebt aber keinen Anhalt für das Verhalten bei den Temperaturen, bei welchen nur eine Sinterung erfolgt. 2. Ein zahlenmässiger Ausdruck für die Feuerfestigkeit ist dagegen zulässig für die mineralisch verschiedenen, chemisch aber homogenen Bestandtheile der Thone und gestattet ein Urtheil über das Verhalten derselben bei den niederen, in erster Linie für die Industrie wichtigen Temperaturen, bei welchen eine Erweichung bis zum homogenen Flusse nicht eintritt. 3. Die von C. Bischof angewendete Berechnungsweise der Feuerfestigkeitszahl drückt nicht alles das aus, was über den gegenseitigen Einfluss der chemischen Bestandtheile der Thone durch den praktischen Versuch festgestellt ist, die von dem Verf. vorgeschlagene und nur auf die mineralisch verschiedenen Bestandtheile zu beziehende Berechnungsweise schliesst sich dem Experiment besser an, soweit dies eben überhaupt einen Anhalt für die Beurtheilung gewährt. 4. Sowohl die Feuerfestigkeitszahl Bischof's, als auch die vom Verf. angegebene kann nur einen Näherungswerth ausdrücken, da für die Schmelzung wesentliche Faktoren, als durch das Experiment in der Wirkungsweise noch nicht festgestellt, bei der Berechnung vernachlässigt werden müssen. 5. Für die Erhaltung der Form von aus Thon gefertigten Gegenständen ist in erster Linie die Feuerfestigkeit

1) H. Seger, Thonindustrie-Zeit. 1877 Nr. 34 p. 272; 35 p. 282; 36 p. 288; 37 p. 296; 38 p. 305; 39 p. 313.

desjenigen mineralischen Bestandtheils maassgebend, welcher in grösster Menge vorhanden ist, weil dieser gleichsam das feste Gerüst bildet, welches die geschmolzenen Theile in seinen Poren aufzunehmen hat. Dieses ist bei den Kaolinen und zum Theil auch bei den feuerfesten Thonen im Allgemeinen die Thonsubstanz. 6. Ein Feldspathgehalt der Thone befördert die Sinterung. Der Quarzgehalt trägt bei gleichzeitiger Anwesenheit von Feldspath zur Erhöhung des Flusses bei, ebenso in dem Falle, wenn die Temperatur überschritten ist, bei welcher die Thonsubstanz selbst zu erweichen beginnt, im andern Falle vermehrt er die Menge der Substanz, welche zur Erhaltung der Form beiträgt. Bei den feuerfesten Thonen niederer Grade wirkt deshalb der Quarz nicht mehr als Flussmittel, sondern trägt stets zur Bildung eines festen Gerüstes bei; bei den Ziegelthonen, bei welchen Thonsubstanz und feldspathartige Mineraltrümmer nahezu gleich hohe Schmelzbarkeit zeigen, fällt es dem Quarz in erster Linie und fast ausschliesslich zu, zur Erhaltung der Form zu dienen. —

In einer längeren Arbeit beleuchtet C. Bischof[1]) die von H. Seger bei der Untersuchung von Kaolin, einigen Thonen und Ziegelthon erhaltenen Resultate und zieht aus seiner Kritik folgende Schlüsse:

α) *Bezüglich der Kaoline:* 1) Die von Seger in den verschiedenen auf indirektem Wege und unter Vorbehalten gefundenen Feldspathmengen sind *nicht* maassgebend für deren Schmelzbarkeit oder deren pyrometrische Stellung unter einander. 2) Auch für den gefundenen Quarz ist als Regel ein Zutreffen zwischen analytischem und pyrometrischem Resultat *nicht* nachzuweisen; jedoch bei den überhaupt leichtflüssigern Kaolinen scheint ein solches sich geltend zu machen. 3) Maassgebender ist die Gesammtmenge der Mineraltrümmer oder umgekehrt die berechnete Thonsubstanz. Sie stimmt bei den leichterschmelzbaren Massen in der unverkennbarsten Weise, während aber bei den schwerer schmelzbaren der Anhalt verloren geht und sich die Verhältnisse unter einander verwirren. 4) Weit zutreffender und maassgebender erweist sich der aus den Gesammtanalysen berechnete Schmelzbarkeitsquotient, der zugleich ein einheitliches, zahlenmässiges Verhältniss abgibt. 5) Unter den acht von Seger untersuchten Kaolinen etc. ist allerdings, wie der Verf. zugibt, einer, bei dem ein Zusammentreffen des pyrometrischen Resultats mit den berechneten Quotienten nicht statt hat.

β) *Bezüglich der feuerfesten Thone:* 1) Bei den in Rede stehenden feuerfesten Thonen erweist sich hinsichtlich deren pyrometrischer Stellung weder die relative Menge des Feldspaths noch die des Quarzes und noch der Thonsubstanz als maassgebend. 2) Andererseits, wenn es nach dem einmal erkannten pyrometrischen Gesetz noch überraschen kann,

1) C. Bischof, Thonindustrie-Zeit. 1877 Nr. 24 p. 188; 25 p. 197; 26 p. 203; 27 p. 274.

gibt die aus der Gesammtanalyse berechnete chemische Zusammensetzung und der daraus abgeleitete Schmelzbarkeitsquotient einen durchaus genügenden, bestimmt zahlenmässigen und einheitlichen Anhalt. Die dabei theils auftretende Anomalie ist eine nur scheinbare und eine in den eigenthümlichen Verhältnissen der Rolle, welche die Kieselsäure je nach ihrer Beschaffenheit spielt, vollständig begründete.

γ) Betreffs der Ziegelthone: 1) Auch bei den Ziegelthonen, bei denen ein anderes pyrometrisches Gesetz gilt, d. h. die Kieselsäure der bestimmende Faktor ist, geben die gefundenen Mengen an Feldspath, an Quarz, wie auch die Summen der Mineraltrümmer keine entsprechende Norm für die pyrometrischen Resultate. 2) Wie das ganz besonders bei den Kaolinen und ferner bei den feuerfesten Thonen sich ergeben, stellt sich auch bei den Ziegelthonen eine relativ möglichst hoch gesteigerte Prüfungshitze, so dass der leichtschmelzbarste völlig, bereits tropfenförmig zusammengeflossen (d. h. die Temperatur genügend hoch, so dass eine allseitige Wirksamkeit der Bestandtheile eingetreten), als die zur pyrometrischen Beurtheilung entscheidende heraus. Aus dem von Seger rationell analytisch bestimmten „näheren Bestandtheilen" ist aus den gefundenen und berechneten Mengen für die pyrometrische Beurtheilung der in Rede stehenden Kaoline nur theilweise, und zwar aus den Gesammtmineraltrümmern, hingegen bei den feuerfesten wie den Ziegelthonen weder qualitativ noch quantitativ in irgend einer Weise ein Zutreffen nachzuweisen. Diese bei weitem vorherrschende Nichtübereinstimmung lässt die Frage aufwerfen, ob hier nicht in Folge der indirekten, von Voraussetzungen abhängigen, wie der überhaupt nicht wenig subtilen Bestimmungsweise künstliche Verhältnisse geschaffen sind, die von den wirklichen abweichen und deshalb nicht in pyrometrischen Einklang zu bringen sind. Dagegen gibt in derselben Hinsicht die Gesammtanalyse und daraus die Berechnung der chemischen Zusammensetzung wie der Schmelzbarkeitszahlen, ein fast durchgängig zutreffendes Maass für die vorliegenden Kaoline, ja ein vollständiges für die feuerfesten Thone, wie ein kaum geringeres, wenn auch im umgekehrten Sinne, für die Ziegelthone. In Betreff der von Seger, wie früher von J. Aron wiederholten Andeutungen des Nichtzutreffens der Schmelzbarkeitszahlen mit dem pyrometrischen Resultat behält sich der Verf. weitere Mittheilungen vor.

G. E. Snelus[1]) lieferte eine Arbeit über feuerfesten Thon und andere feuerbeständige Rohstoffe, die wir im Auszuge wiedergeben. Obschon allgemein zugestanden wird, dass die elementare chemische Zusammensetzung eines Backsteines für sich allein nicht für dessen Feuerbeständigkeit maassgebend ist, so ist es doch oft möglich, an der Hand der chemischen Analyse zu beurtheilen, ob eine Erde einem gewissen Zweck entsprechen wird oder nicht. So findet man,

1) G. E. Snelus, Iron and Coal Trades Review 1876 Vol. XI Nr. 394; daraus in Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1877 Nr. 14 p. 101; 15 p. 117.

sagt der Verf., dass die Gegenwart von Alkalien in merklicher Quantität, d. h. ca. 1 Proc., der Erde so viel Schmelzbarkeit ertheilt, dass sie für sehr hohe Temperaturen unbrauchbar wird. Dies sei aus den Analysen der Erdarten der Dowlais- und Newcastle-Distrikte leicht ersichtlich. Die vom Verf. untersuchten Dowlais-Erdarten enthalten resp. 1,43 und 1,13 Proc. Kali und obschon daraus fabricirte Backsteine in Puddelwerken Verwendung finden, so werden sie in Walzwerken doch nicht länger als einen Monat aushalten, während Backsteine von anderen Dowlais-Erdarten drei Monate dauern. Pattinson glaubt, dass der Hauptgrund, warum die Newcastle-Steine weniger feuerbeständig als diejenigen von Stourbridge sind, die Gegenwart der ziemlich starken Menge von Alkalien sei[1]). Kalk und Magnesia, wenn sie vorhanden sind, üben einen schmelzenden Einfluss aus, aber wenn sie, wie bei den Dinas-Steinen, mit Kieselerde vermischt werden, so ist eine geringe Quantität Kalk als Bindemittel nützlich, da er inniger mit den Quarz-Körnchen verbunden werden kann, als irgend eine andere ähnliche Substanz. Eisenoxyd übt auch einen schmelzenden Einfluss aus, wiewohl in einem geringeren Grade. Keine der Stourbridge-Erdarten enthält über 2 Proc., aber in Abwesenheit von Alkalien mag Eisenoxyd bis zu ca. 3 Proc. vorhanden sein, ohne dass die Steine dadurch in einem sehr bedenkenerregenden Maasse schmelzbar würden. Ein Blick auf die Analysen der rühmlichst bekannten Glenboig-Steine sowie der St. Helens-Steine zeigt dies. Blöcke aus St. Helens bewähren sich in den Hämatit-Oefen West-Cumberlands zur Zufriedenheit. Der Verf. hat constatirt, dass diese Steine die ausätzende Wirkung der stark basischen Schlacke eines Bessemer-Ofens besser ertragen, als solche aus dem Leeds-Distrikte. Wenn jedoch der Stein dazu bestimmt ist, der äusserst hohen Temperatur eines Stahlschmelzofens ausgesetzt zu sein, so wird selbst diese kleine Proportion Eisenoxyd nachtheilig. Thonerde scheint in ihrem Verhalten einzig dazustehen. Bekanntlich ist sie eine der unschmelzbarsten Substanzen, so dass Bauxitmischungen gleichwie auch stark thonerdehaltige Thonarten, z. B. der Glenboig-Thon und speciell derjenige aus den grossen Feuersteinwerken in Maryland besonders feuerbeständig sind, während Erde, die weniger Thonerde enthält, dem Feuer geringeren Widerstand leistet. Nun scheint es aber nichtsdestoweniger, dass, wenn Thonerde sich in kieselsäurehaltigen Steinen vorfindet, dies deren Schmelzbarkeit vermehrt.

Die Plasticität eines Thons hängt vom Vorhandensein von gebundenem Wasser und bis zu einem gewissen Grade von der Menge der Thonerde ab. Daher ist der Glenboig-Thon, welcher eine ziemlich starke Proportion Thonerde enthält, häufig von so seifigem Charakter,

1) Der Thon von Stourbridge (Worcestershire) besteht, wenn man vom Wasser absieht, fast nur aus Thonerde und Kieselerde. Vergl. Percy, Metallurgie, deutsch bearbeitet von Fr. Knapp, 1862 Bd. I p. 217. Die Verarbeitung des Thones von Stourbridge ist von G. Lunge (Jahresbericht 1866 p. 327) beschrieben worden.

dass er anstatt Seife zum Waschen der Hände gebraucht wird. Der Porzellanthon ist in hohem Grade thonerdehaltig und wird hauptsächlich wegen seiner sehr plastischen Natur geschätzt. Diese Eigenschaften bewirken, dass die Erde beim Trocknen und Erhitzen sich stark zusammenzieht; nachdem aber das Material gargebrannt ist, verändert es sein Volumen viel weniger bei nachherigen Temperatur-Wechseln. So kommt es, dass Glenboig-Steine beim Erhitzen und Abkühlen sich so wenig ausdehnen und zusammenziehen und dadurch für Verwendungen werthvoll sind, wo Formveränderungen ernste Unannehmlichkeiten bereiten würden, wie z. B. bei den Generatoren und Gewölben der Siemens'schen Oefen.

Kieselerde ist bekanntlich auch eine höchst feuerbeständige Substanz, aber ungleich der Thonerde haben ihre Theilchen keine Tendenz zur Adhäsion oder Verbindung, ausgenommen, wenn sie der allerstärksten Hitze ausgesetzt wird. Wenn daher dieses Material zur Backsteinfabrikation verwendet werden soll, so muss es mit einem Bindemittel vermischt werden. Dies ist der Fall bei der Fabrikation der Dinas- oder Silica-Steine, die früher aus dem Dinas-Gestein unter Beigabe eines geringen Zusatzes von Kalkmilch dargestellt wurden. Man hat jetzt gefunden, dass diese Backsteine aus irgend einem reinen Kieselerdestein, durch Mahlen desselben und Vermischen mit ca. 1 Proc. Kalkmilch, gemacht werden können. Bei den Ganister-Arten, die jetzt so stark zur Auskleidung der Bessemer Converters verwendet werden, ist das Bindemittel Thonerde, welche sich in natürlicher Verbindung mit der Kieselerde vorfindet. Aber in diesem Falle ist der physikalische Zustand der Substanz von grosser Wichtigkeit, denn dieselbe wird roh gebraucht, oder wenigstens ohne vorher dem Brennprocess unterworfen zu sein. Es ist daher wichtig, dass sie sich gut verbinde, während sie beim Erhitzen sich nicht stark zusammenziehen sollte. Der eigenthümliche schwarze Sheffield-Ganister besitzt diese Eigenschaft in hohem Grade und der Verf. kennt keinen bessern, als den von Lowood gelieferten. Der Felsen selbst scheint entweder äusserst starkem Druck oder der Hitze ausgesetzt gewesen zu sein, da er eine auffallend dichte Textur zeigt. Sheffield besitzt jedoch durchaus nicht das Monopol dieser Substanz oder vielmehr der Materialien, die diesem Zweck entsprechen, da Dowlais sowohl als Ebbw Vale jetzt ihr eigenes Fabrikat aus lokalen Bezugsquellen machen. Sogar reiner Quarzfelsen ist zu benutzen, wenn man damit eine passende Portion Thonerde vermischt. Wo indess der natürliche schwarze Ganister zu haben ist, wird nichts für alle Zwecke sich so gut eignen.

Die Kieselerde besitzt noch eine andere Eigenschaft, nämlich die, dass daraus hergestellte Backsteine beim Brennen grösser werden, so dass bei der Fabrikation der Silica-Steine die Form kleiner sein muss als der Stein. Auf diese Weise würde für einen neunzölligen Stein die Form blos etwa $8^3/_4$ Zoll lang sein. Jede Mischung, sowie jede Thonerde hat ihren eigenen Ausdehnungs- oder Zusammenziehungscoëffi-

cienten bei gleichartigem Brennen, aber derselbe wird entweder vermehrt oder vermindert je nach der Stärke der angewandten Hitze. Die Erde, aus der die St. Helens-Steine gemacht werden, zieht sich bedeutend beim Trocknen und Brennen zusammen. So ist für einen $9 \times 4^1/_2 \times 2^7/_8$ Zoll Stein die Form $9^5/_8 \times 4^7/_8 \times 3^1/_8$ Zoll erforderlich. Für Glenboig-Erde wird einem Zusammenziehen von einem Zwölftel Rechnung getragen, d. h. die Form für einen 9zölligen Stein wird $9^3/_4$ Zoll lang gemacht. Silica-Steine dehnen sich nicht allein während des Brennens, sondern noch vielmehr bei nachheriger starker Hitze aus, wogegen sie sich beim Abkühlen wieder zusammenziehen; dieses Ausdehnen und Zusammenziehen ist einer der wichtigsten Punkte, die beim Errichten eines Stahlschmelzofens zu berücksichtigen sind. In Dowlais muss der Arbeiter, welcher die Leitung der Oefen hat, bei gesteigerter Hitze die Zugstangen über dem Ofen lockern und beim Abnehmen derselben sie anziehen, um so der Expansion und Contraktion des Gewölbes zu folgen. In Crewe versucht man durch Anbringen von Spiralfedern zwischen den Backsteinsätzen und den Muttern der Zugstangen, welche durch dieselben gehen, eine selbstwirkende Bewegung zu erzielen, während man in Creusot (mittelst schmiedeeiserner Träger für die Backsteinsätze und äusserst starker Zugstangen) die Ofeneinschalung so stark macht, dass der Scheitel des Gewölbes steigen und fallen muss, um die Expansion und Contraktion zuzulassen.

Titansäure ist von Riley[1]) fast in allen Thonarten nachgewiesen worden, aber sie scheint deren Schmelzbarkeit in keiner erheblichen Weise zu beeinflussen, und wird sie wohl die Rolle der Kieselerde, der sie in all ihren Eigenschaften nahe steht, spielen. Bis auf ein Procent wurde solche in Stourbridge-Steinen gefunden, in Silica-Steinen dagegen blos Spuren davon.

Es brauchte, sagt der Verf., kaum nachgewiesen zu werden, dass es nicht genügt, ein gutes Material zu haben. Grosse Sorgfalt muss auch in seiner Verwendung walten. Soll es zum Backstein umgearbeitet werden, so darf man keine Mühe scheuen, es allmälig zu trocknen, sowie es gleichmässig und bis zum geeigneten Grade zu brennen, während, wenn es in halbplastischem Zustand verwendet werden soll, wie beim Ganister, es durch und durch gleichmässig feucht sein sollte, zur Erzielung eines ebenmässigen Trocknens und nicht so nass, dass es springen könnte, oder so trocken, dass es sich nicht binden würde. Es gibt aber einen anderen praktischen Punkt in der Behandlung der Steine, welcher oft übersehen werde. Feuerfeste Steine sind sehr poröse Körper und absorbiren eine grosse Menge Feuchtigkeit, sogar unter Dach und natürlich weit mehr, wenn sie in die Nässe gerathen sind. In der That enthalten oft scheinbar trockene Steine viel Wasser und kommen sie dann in diesem Zustand in den Ofen und wird die Hitze noch gesteigert, so bekommen die Steine Risse und zerbröckeln. Dies ist besonders der

1) Jahresbericht 1862 p. 381; 1864 p. 56; 1870 p. 291.

Fall bei den Silica-Steinen und der Verf. kennt Beispiele, wo Steine als chemisch schlecht verworfen wurden, während die Schuld diejenigen traf, die sie verwendeten, ohne sie gehörig zu trocknen. Es ist rathsam, Silica-Steine so heiss einzusetzen, als sie überhaupt angefasst werden können. Ueberall wo ein Ofen zum ersten Mal in Betrieb kommt und besonders bei den Siemens'schen Oefen, sollte während mehrerer Stunden ein ganz kleines Feuer unterhalten und dann nur ganz allmälig gesteigert werden. Dieses Verfahren wird die Dauerhaftigkeit dieser Oefen um viele Wochen verlängern. Die meisten Hohofenbesitzer kennen dieses äusserst langsame und sorgfältige Austrocknen ihrer Einrichtung und wenden es an, aber es wird zu oft in Schweiss- und anderen Oefen vernachlässigt. Verf. fügt zum Schluss die Analyse verschiedener feuerfester Materialen bei (siehe pag. 523):

Zu vorstehender Arbeit von Snelus macht C. Bischof[1]) folgende Bemerkungen: Snelus gibt die Möglichkeit zu, „an der Hand der chemischen Analyse zu beurtheilen, ob eine Erde einem gewissen Zweck entsprechen wird oder nicht“. Derselbe behauptet dabei, „das die Gegenwart von Alkalien in merklicher Quantität, d. h. ca. 1 Proc., der Erde soviel Schmelzbarkeit ertheilt, dass sie für sehr hohe Temperaturen unbrauchbar wird, was aus der Analyse der Erdarten der Dowlais- und Newcastle-Distrikte leicht ersichtlich sei,“ und führt er Pattinson an, der die Hauptursache, warum die Newcastle-Steine weniger feuerbeständig als diejenigen von Stourbridge sind, der Gegenwart der ziemlich starken Proportion (Menge) von Alkalien zuschreibt. Ferner belehrt der Verf., dass „Kalk und Magnesia einen schmelzenden Einfluss ausüben sowie das Eisenoxyd, wiewohl letzteres in einem geringeren Grade“, doch fügt er gleich hinzu, dass „in der äusserst hohen Temperatur eines Stahlschmelzofens eine kleine Menge Eisenoxyd (die nach seinen Ermittelungen in den Glenboig-Steinen 2,70 Proc. beträgt) nachtheilig sei.“ Weiterhin kommt Snelus darauf zu sprechen, Thonerde scheine in ihrem Verhalten einzig dazustehen und beruft sich dabei auf die zusammengestellten Analysen. Alle diese Behauptungen, denen einerseits eine Wahrheit, wenn auch beschränkte, nicht abzusprechen, aber andererseits eine Unbestimmtheit, ja eine gewisse Unsicherheit und selbst Widerspruch anklebt, so dass zu einer endgültigen Entscheidung in der That damit nicht zu gelangen — gipfeln in der schon oft ab- und zugesprochenen Frage, welchen Werth hat die chemische Analyse für die Beurtheilung der feuerfesten Thone, und welche Stellung ist jedem der gefundenen Einzelbestandtheile in pyrometrischer Hinsicht beizumessen? Dass die chemische Analyse, wenn sie auch, eigentlich selbstredend, nicht alle, namentlich nicht die an einen Thon gestellten physikalischen Fragen beantwortet, dennoch, wenn sie in der richtigen und erschöpfenden Weise ausgeführt wird, wegen Genauigkeit der Methode eine erste Stelle in der Untersuchungsweise einzunehmen berufen ist,

1) C. Bischof, Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1877 Nr. 15 p. 118.

	Kieselerde	Alaunerde	Eisenoxyd	Kalk	Magnesia	Alkalien	Bemerkungen.
1. Patent Glenboig-Steine .	62,00	34,00	2,70	—	Spuren	—	1. Diese Steine sind roth mit schwarzen Flecken. Sie sind äusserst hart und stark. Sie finden ausgedehnte Verwendung für Siemens'sche Oefen. In Stahlschienenschweissöfen widerstehen sie der Hitze 12 Monate lang und sogar länger.
2. Dowlais-Thon	67,49	27,05	1,99	0,43	0,94	1,43	2. und 3. In Dowlais in Puddelwerken verwendet, aber wenig feuerbeständig, da sie blos einen Monat lang in Schweissöfen aushielten.
3. „	69,53	23,37	1,67	0,37	0,65	1,13	
4. Newcastle-Steine . . .	60,53	33,28	2,61	0,47	0,64	2,53	
5. „ . . .	58,00	36,50	1,67	0,50	0,90	2,42	
6. „ . . .	55,67	38,87	1,67	0,58	0,82	2,12	
7. „ . . .	63,82	31,68	1,63	0,48	0,70	2,03	
8. Stourbridge-Steine . .	69,50	27,52	1,90	0,32	0,10	—	
9. Dinas- (Silica-) Steine .	96,58	2,43	—	1,01	—	—	9. Hielten sich gut.
10. St. Helens-Steine . . .	63,80	31,00	2,80	0,60	0,75	1,05	
11. Bauxit-Thon	4,12	53,62	42,26	—	—	—	
12. Silica-Steine	95,53	3,26	—	0,99	0,42	—	12. Schlecht.
13. „	97,50	1,70	—	0,55	0,22	—	13. Gut.
14. „	95,60	3,22	—	0,97	—	—	14. Schlecht.
15. „	95,48	3,44	—	1,02	0,20	—	15. Hielten sich schlecht.
16. „	95,51	2,90	—	1,08	—	—	16. Hielten sich mittelmässig.
17. „	95,64	3,72	—	0,95	—	—	17. Hielten sich schlecht.
18. Sheffield-Ganister . . .	95,55	4,85	0,85	0,60	0,11	0,94	18. Ein schwarzfarbiger Ganister, der sich leicht bindet.
19. Dowlais-Ganister . . .	93,05	4,23	0,80	0,26	Spuren	—	19. Wird für Schalen einfach gemahlen ohne eine Beimischung.

und dass sie gerade für die feuerfesten Thone die Beziehung zwischen Theorie und Praxis, zwischen pyrometrischem Gesetz und der direkten Erfahrung, mindestens in bestimmten Fällen vollkommen nachzuweisen im Stande, das ist wissenschaftlich begründet und festgestellt, und sei man in dieser Hinsicht glücklich über das Stadium des unklaren Wähnens, des zweifelhaften Dafürhaltens und Vermuthens hinaus. Aus der Zusammensetzung eines feuerfesten Thones oder der genauen Ermittelung der Einzelbestandtheile in ihren numerischen Beziehungen ist in der Regel ein ganz bestimmter Schluss hinsichtlich seines Verhaltens im Feuer zu ziehen. Zwischen der Schmelzbarkeit und Zusammensetzung besteht eine gesetzmässige Uebereinstimmung.

Was die Einzelbestandtheile angeht und deren Werth in pyrometrischer Beziehung, so ist es unumstösslich richtig, dass die Thonerde der werthvollste und positiv wirksamste Bestandtheil der eigentlichen feuerfesten Thone, dessen hervorragende Menge im Allgemeinen auch maassgebend für die Schwerschmelzbarkeit ist. Sie ist nicht allein an sich am schwersten schmelzbar, sondern sie vermehrt in den natürlichen Thonen auch stets die Schwerschmelzbarkeit der Verbindungen, sie wirkt der Kieselsäure wie den Flussmitteln entgegen. Was Flussmittel und Kieselsäure verschlechtern — verbessert die Thonerde im absoluten Sinne. Was jedoch sogenannte Flussmittel betrifft, so ist es bekannt, dass nach E. Richters aequivalente Mengen der als Flussmittel auftretenden Basen auf die Schmelzbarkeit der Thone einen gleichen Einfluss [1]) ausüben unter der Voraussetzung, dass sämmtliche Basen wie auch die Thonerde bereits mit der Kieselsäure chemisch gebunden oder zu deren Bildung hinreichend lange damit erhitzt worden sind. Kurz in Aequivalentzahlen ausgedrückt, verhalten sich demnach 20 Gewichtstheile Magnesia gleichwerthig und gleichwirkend mit 28 Kalk, 40 Eisenoxyd und 47 Kali. Welch' ungewöhnlicher Nachtheil von 1 Proc. Alkali zu erwarten, lässt sich hieraus in recht beruhigender Weise schon schliessen. Gehören doch die Kaoline, wenn sie sonst rein sind, mit einem Gehalte von nicht unwesentlich mehr als 1 Proc. Alkali zu den sehr schwerschmelzbaren Thonen.

Ueber die Bestimmung des Bindevermögens der Thone stellte C. Bischof [2]) eine Reihe von Versuchen an, deren Ergebnisse im Nachstehenden mitgetheilt sind [3]). Das Bindevermögen, die Bindefähigkeit, oder auch Bindekraft genannt, diese technisch höchst werthvolle Eigenschaft, beruht bekanntlich auf der Fähigkeit der Thone, wenn sie mit Wasser angemacht werden, andere pulverförmige oder auch grobkörnige Massen in sich aufzunehmen und, nachdem sie zu-

---

1) Vergl. Jahresbericht 1868 p. 394.

2) C. Bischof, Notizblatt des deutschen Vereins etc. 1877 2. Heft p. 156; Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1877 Nr. 31 p. 243; 32 p. 251; 33 p. 254; Thonindustrie-Zeit. 1877 p. 304; Dingl. Journ. CCXXVI p. 195; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 332 und 343.

3) Vergl. Jahresbericht 1868 p. 402.

sammengetrocknet, ein Ganzes von gewisser mechanischer Festigkeit zu geben. Mit der bezeichneten sehr wichtigen und in der Praxis ausgiebig verwertheten Erscheinung steht eine ganze Reihe von wissenschaftlich ausnehmend interessanten Thatsachen in Zusammenhang, welche alle sich bei dem Verhalten der Thone gegen Wasser, sowohl bei dessen Aufnahme wie Abgabe kundgeben. Es gehört dahin die Wassersaugekraft der Thone, deren damit sich einstellende Klebrigkeit, Schlüpfrigkeit, Verschmierbarkeit, Bildsamkeit, Formbarkeit — bekannte Wahrnehmungen, die man mit dem allgemeinen Namen Plasticität bezeichnet und welche sich beim Fortgehen des Wassers, sei es durch Trocknen oder Glühen, als Schwinden äussern. Der Plasticität verdankt der Thon überhaupt seine Bearbeitsamkeit und wie sie die specifische, so ist sie auch zugleich die nützlichste Eigenschaft der Thone, welche gewissermaassen dieselbe Rolle spielt, wie bei den Metallen die Hämmerbarkeit, oder beim Eisen die Schweissbarkeit, oder beim Glase die so fügsame Erweichbarkeit im Feuer, wodurch alle diese Materialien eine wirthschaftlich wie industriell unermessliche Bedeutsamkeit erlangt haben.

Man kann das Bindevermögen mit einer gewissen Sicherheit nur auf empirischen und indirektem Wege bestimmen und zwar in verschiedener Weise.

1. Mit Hülfe von Quarzpulver oder Sand unter Beobachtung des Abstaubens oder der Ablösbarkeit der Sandtheile. Der Grad des Bindevermögens eines Thones, ausgedrückt in einer bestimmten Zahl, lässt sich ermitteln durch ein Titriren des Thones mit Sand und Feststellung des geringern oder grössern Zusammenhaltes der Theile der so gebildeten und getrockneten Gemenge. Die Art der Bestimmung wird bekanntermaassen vorgenommen, indem man zu dem zu prüfenden Thone die 1, 2, 3 etc. fache Volumenmenge feinen Quarzpulvers hinzusetzt, das von stets gleich feiner Korngrösse ist, alsdann die Gemengtheile sorgfältig, erst trocken, dann im breiartigen Zustande vollständigst vermischt, hierauf Proben in Gestalt kleiner Cylinder formt, welche mit der Zahl, die der Quarz- oder Sandmenge entspricht, numerirt werden und sie zuletzt genügend trocknet. Werden endlich die einzelnen und zwar keinenfalls mehr warmen Proben durch gelindes Streichen gegen den Ballen des Zeigefingers geprüft, so wird bei einem gewissen Zusatze stets eine Masse erhalten, welche sich abreiben oder abkörnen lässt. Beim ersten kräftigen Anstreichen findet oft ein geringes Abfallen einzelner Körnchen statt, das aber sehr bald anfhört und von dem der innern Masse deutlich zu unterscheiden ist. Die Probe resp. deren Nummer, welche, in der beschriebenen Weise gestrichen, ein leichtes und reichliches Abreiben der Theile zeigt, wurde als Norm angenommen.

Diese Methode, welche von demselben Beobachter und in derselben gleichen Weise mit einer für technische Zwecke genügenden Genauigkeit sich ausführen lässt — wie das auch von andern Forschern wiederholt dargethan wurde — ist dennoch einiger Vervollkommungen

fähig und ist sie von den möglichen Schwankungen in der Kraft des Angriffs der Prüfungsobjekte abhängig, d. h. dem subjektiven Ermessen, was unter gelindem Streichen gegen den Ballen des Zeigefingers zu verstehen. Benrath in seiner Glasfabrikation 1) schlägt daher, was als tiefer und besser durchdacht anzuerkennen, vor, den Finger als Reibfläche durch eine Gänzefederfahne oder einen Rosshaarpinsel von bestimmter Haarlänge zu ersetzen, mit dem die Probe abzustäuben wäre. Verfolgt man diesen Gedanken weiter und versucht man die bezeichnete Prüfungsweise in diesem Punkte zu einer mehr objektiven zu machen, indem man eine zu dem Zwecke rein mechanische Behandlung der Proben, mittelst einer einfachen Drehvorrichtung an die Stelle setzt, so verfährt man in folgender Weise: Man kann sich dazu bedienen eines an einen Tisch anschraubbaren Holzes, etwa einer Art Nähschraube, welche oben rechtwinklig durchbohrt ist. Legt man durch die runde Oeffnung eine horizontale Welle und bringt auf der einen Seite einen rechtwinkligen Arm an, in den ein zurechtgeschnittener gewöhnlicher feiner Anstreichepinsel aus Schweineborsten gesteckt wird und auf der andern Seite einen Schwengel zum Drehen, so ist der Apparat in seinen Theilen fertig. Beim Versuche streift der Pinsel, den man statt zu rotiren besser hin und her sich bewegen lässt, an den bis zur Hälfte des Cylinders fest und unausweichbar eingespannten Thonproben vorbei. Stellt man die Vorrichtung jedes Mal genau so ein, dass der Pinsel die Proben nicht blos eben berührt, sondern in gleichem Uebergreifen um einige Millimeter überfasst und zählt das Hin- und Herstreichen gleichmässig in bestimmter Zahl ab, so lässt sich unter Beobachtung der beschriebenen Vorsichtsmaassregeln bei ein und denselben Proben ein überraschend sicheres Zutreffen beobachten. Auch ist diese Prüfungsart im Ganzen einfach und nicht zeitraubender als die früheren. Ferner sind es noch zwei Momente: das Abmessen und die Kornbeschaffenheit des Sandzusatzes, deren exaktere Regelung im Stande, die Methode zu verschärfen, um für die Praxis recht genügend genaue Resultate zu geben, wenn dieselbe auch immerhin auf vollständige wissenschaftliche Genauigkeit keinen Anspruch erheben kann. Das Messen, wenn es auf der Gewichtsbestimmung basirt, ist für den stets eine bedeutende Grösse, ein Vielfaches, bildenden Sandzusatz der einfachern und raschern Handhabung wegen als genügend sicher beizubehalten, dagegen wird die Genauigkeit erhöht, wenn man die ein für alle Mal als Einheit dienende kleine Thonmenge sich stets abwiegt. Bei einer verhältnissmässig kleinen Menge kann, je nachdem das Abstreichen der Messprobe mehr oder weniger scharf geschieht, ein Fehler gemacht werden, der unbemerkt das Resultat zu beeinflussen vermag. Es empfiehlt sich daher, wenn man etwa 0,1 Cubikcentimeter des feinst geriebenen und durch ein Sieb von 225 Maschen auf den Quadratcentim. gesiebten Thones als Einheit annimmt, dafür als Gewicht in runder

1) H. E. Benrath, Die Glasfabrikation. 1875 p. 78.

Zahl ein dem Quarzpulver gleiches von 0,16 Grm. zu setzen. Der Sandzusatz wird alsdann nach wie vor abgemessen resp. mittelst kleiner knöcherner oder hölzerner vertiefter Löffel oder Cylinder, welche mit dem, wie folgt, gekörnten Sandpulver, wovon also 0,1 Cubikcentim. = 0,16 Grm. wiegt, geaicht, genau 1, 2, 4, 6 Gewichts-, sowie demnach auch Maasstheilen des Sandpulvers entsprechen. In Betreff der Korngrösse des Sandes hat eine zu grosse Feinheit den Nachtheil, dass alsdann das Abkörnen der Proben weniger deutlich hervortritt. Eine gewisse Korngrösse ist daher nur zweckmässig, womit indess andererseits, um nicht an Gleichmässigkeit bei der Herstellung der Proben zu verlieren, nicht zu weit gegangen werden darf. Ein Sieben eines von fremden Beimengungen freien natürlichen reinweissen Quarzsandes, welcher durch ein Sieb von 225 Maschen auf den Quadratcentim. fällt und von dem alsdann der Staubsand durch ein solches von 1296 Maschen entfernt worden, scheint so den genannten Bedingungen am entsprechendsten. Von einem so erhaltenen feinen und feinsten Sande sind am zweckmässigsten gleiche Maasstheile mit einander zu vermischen, und dient alsdann dieses Gemenge als das bezeichnete Titrirmittel. Um die vorstehenden Angaben einer Kontrole zu unterwerfen, wurde einer der bindendsten oder fettesten Thone, die es gibt, und um uns an einen aufgestellten Normalthon zu halten, der beste belgische Thon mit 10, 20 und 30 Procent eines Magerungsmittels, und zwar mit gebranntem feinsten Saarauer Thon Nr. I (gesiebt durch ein Sieb von 1296 Maschen auf den Quadratcentim.) versetzt und wurde alsdann ermittelt, wie weit sich das damit nothwendig abnehmende Bindevermögen in einer gewissen regelmässigen Uebereinstimmung verfolgen und feststellen lässt. Nachdem der belgische Thon in den bezeichneten Verhältnissen mit feinstem Saarauer Chamottemehl, beide bei 100° C. getrocknet, auf das Innigste erst trocken und dann breiartig vermischt worden, hierauf 0,16 Grm. des Gemenges abgewogen nnd je mit der 10, 11, 12, 13 und 14fachen Menge des doppelt gesiebten Sandes ebenso vollständig vermengt war, wurden die betreffenden Proben geformt, entsprechend numerirt und bei 100—120° C. getrocknet. In Folge der Chamottebeimengung wird der belgische Thon nicht bloss heller und verliert an Klebrigkeit, sondern verdichtet sich dadurch. Bei dem Verkneten des Thones mit dem Sande mittelst eines Spatels in der Handfläche ist darauf zu achten, dass dies so lange fortgesetzt wird, bis kein Thonbrei mehr, wenn auch noch so wenig, aus der Masse, sei es streifenweise oder stellenweise, hervortritt. Auch ist die Menge des zugesetzten Wassers, wie der Verf. hervorhebt, keineswegs gleichgültig, sondern man muss einen jedes Mal annähernd gleich steifen Brei zu erhalten suchen. Die Wassermenge darf nicht zu reichlich sein, da sonst die getrockneten Proben sich loser verhalten oder sich leichter abreiben lassen. Der Wasserzusatz ist so abzupassen, dass sich das Gemenge gut formbar zeigt, aber es darf nicht auseinander fliessen; hat letzteres aus Versehen stattgefunden, so sind die Proben vorher

zu trocknen und dann von Neuem mit Wasser vorsichtig bis zu dem gedachten und bei einiger Uebung bald zu treffenden Punkte zu versetzen.

Schliesslich wurden die in Gestalt kleiner Cylinder geformten und in einer mit Tuch gepolsterten Reissfeder eingespannten, völlig abgekühlten Proben mittelst der oben beschriebenen Drehvorrichtung mit dem 2 Centim. langen und an seinem dicksten Ende 1 Centim. breiten Borstenpinsel behandelt. Der Pinsel bestrich dabei 3—5 Millim. übergreifend und 25 Mal auf- und abgehend die Proben, so dass jede Probe 50 Pinselstriche erhielt. Die ungemagerten belgischen Prüfungskörper ergeben: Probe Nr. 10 wie Nr. 11 und 12 zeigen keinen Angriff des Pinsels, nur lässt sich höchstens ein ganz leises Abstauben bemerken. Bei Probe Nr. 13 beginnt ein leiser Angriff, welcher bei Nr. 14 ziemlich, aber erst bei Nr. 15 deutlich hervortritt und sich in der doppelten Weise sowohl durch ein sichtbares Abfallen der Sandkörnchen sowie gleichsam ein Abgefressensein der betreffenden Probe zu erkennen gibt. Als Kennzeichen stellt sich hierbei heraus: Ist das Abreiben gering, so erscheint die abgefressene Fläche convex, ist es stärker, so hat sie ein konkaves, ausgenagtes Ansehen und ist es noch reichlicher eingetreten, so zeigt sich die abgeriebene Fläche völlig eben, wie abgeraspelt.

Nimmt man ein deutliches Abreiben, welches mit dem konkaven Ansehen der abgeriebenen Probe bereits eintritt, als Norm an, so erhält man nach der in Rede stehenden verbesserten Methode für den belgischen Thon, das Bindevermögen = 14—15 d. h. also vier Nummern höher als es früher nach der alten Bestimmungsweise von dem Verf. gefunden wurde. Da diese höhere Zahl um so annehmbarer ist, weil sich damit die Skala erweitert, also an Messbarkeit gewinnt, so wurde absichtlich kein steiferer Pinsel sowie auch kein reichlicheres Bestreichen, als zur bezeichneten Kennzeichnung ausprobirt und angegeben gewählt. Wird der um 10 Proc. gemagerte belgische Thon ebenso versetzt, verknetet, geformt, getrocknet und die Proben bestrichen, so zeigt die gleichfalls wiederholte Bestimmung bereits ein beginnendes Abreiben der Probe 12 und ist der Angriff ein deutlicher bei Nr. 13. Die 10 Proc. Magerung haben also entschieden das Bindevermögen völlig um einen ganzen Zusatz vermindert. Desgleichen zeigt die Prüfung des um 20 Proc. gemagerten belgischen Thones bereits für die Probe Nr. 11 ein ziemlich deutliches Abreiben, so dass hier das Bindevermögen = 11—12 zu setzen ist. Ferner tritt bei dem um 30 Proc. gemagerten belgischen Thon, gemäss dem ebenso doppelt angestellten Versuch, bereits ein deutlicher Angriff bei der 10procentigen Probe auf, also ist hier das Bindevermögen = 10. Mittelst der verbesserten mehr objektiven wie verschärften Bestimmungsweise des Bindevermögens ist somit nicht bloss die Magerung eines fetten Thones um 10 Proc. augenfällig und sicher nachzuweisen, sondern gibt sich auch die einer grössern Magerung entsprechende successive Abnahme des Bindevermögens maassgebend kund.

Bestimmt man in gleicher Weise noch das Bindevermögen der übrigen 6 Normalthone, so wird für den sehr wenig bindenden Saarauer Thon (Kl. I) das Bindevermögen = 3 gefunden. Probe 1 staubt leise ab beim ersten Anstreichen des Pinsels, aber ein deutliches Abreiben und Abfressen zeigt erst die Probe 3. Für den Zettlitzer geschlämmten Kaolin (Kl. II) ergibt sich nunmehr das Bindevermögen zwischen 6 und 7. Probe 3 zeigt das feine Abstauben beim ersten Anstreichen und ein sehr geringes Abreiben, desgleichen Nr. 4 und 5, Nr. 6 reibt sich ziemlich und Nr. 7 deutlich ab. Der Mühlheimer Thon (Kl. IV) zeigt erst bei Probe 12 ein leises Abstauben und geringes Abreiben, desgleichen Nr. 13. Probe 14 reibt sich deutlich ab, ziemlich glatt. Das Bindevermögen stellt sich = 14. Der Grünstädter Thon (Kl. V) gibt das Bindevermögen = nahe 12. Probe 9 und 10 lassen ein feines Abstauben und einen ganz leisen Angriff, Probe 11 ein ziemliches und 12 ein deutliches Abreiben beobachten. Der Thon von Oberkaufungen (Kl. VI) gibt das Bindevermögen = nahe 13. Probe 11 und 12 zeigen ein feines Abstauben und leisen Angriff, Probe 12 ein ziemliches und 13 ein deutliches Abreiben. Der Thon von Niederpleis (Kl. VII) gibt endlich das Bindevermögen = 11. Probe 10 lässt bereits ein ziemliches Abreiben und 11 ein konkaves Abfressen wahrnehmen.

Alle Thone haben, wie schon der belgische Thon voraus gezeigt, mit der neuen Methode gewonnen, am meisten die fetten, bei denen fast durchweg um vier Nummern die Skala erweitert ist.

Anstatt das Abstauben oder Abkörnen zu beobachten, lässt sich auch das Bindevermögen aus der Zerdrückbarkeit der mit Sand versetzten Proben bestimmen. Wiewohl sich diese Bestimmungsweise durch ähnliche wenn auch leichter construirte Vorrichtungen, wie sie für die Cementproben in Anwendung, zu einer völlig objektiven machen lässt, so wird dieselbe doch von einigen andern Missständen begleitet, welche eine solche Methode gegenüber der vorgenannten in eine tiefere Linie stellen. Abgesehen von der grössern Umständlichkeit der bezüglichen Ausführung und des dabei erforderlichen längeren Zeitaufwandes bietet dieselbe den Nachtheil, dass sie die bekannten Bedingungen der in Form, Grösse wie Dichtigkeit jedesmaligen ganz gleichen und nothwendig mehrfachen Prüfungskörper, um Mittelzahlen zu erhalten, nur auf erschwertem Wege erfüllen kann, wobei aber die Einfachheit der Herstellung der Proben, wie zugleich, was wichtiger, die Verlässlichkeit leidet. Da die Proben mit dem steigenden Sandzusatze immer umfangreicher werden, so müsste man entweder von den in hinreichender Menge abgewogenen oder abgemessenen Gemengtheilen je eine gleiche Grösse stets abnehmen oder eine Berechnungsweise mit einer Reihe von Bruchtheilen eintreten lassen, was die Ausführung compliciren und sie immer erschweren wird, ja Anlass zu einer grössern Fehlerquelle geben würde.

2. Nicht bloss indirekt sondern von einer andern Beobachtung ausgehend, ist das Bindevermögen zu ermitteln aus der Grösse der Wasseraufnahme der Thone, wovon die fetten oder die meist bindenden mehr verschlucken, um eine bildsame Masse zu geben, als die weniger fetten und die magern. Je plastischer ein Thon ist, desto mehr Wasser nimmt er auf, d. h. desto mehr Wasser muss man dem trocknen Thone zusetzen, um damit einen Teig von einem gewissen Grade der Weich-

heit zu bilden, und desto längere Zeit ist aber auch erforderlich, diesem Teig das Wasser zu entziehen. Es ist zu dem Zwecke unter der Voraussetzung, dass die so aufgenommene Wassermenge dem Bindevermögen eines Thones proportional sei, eine hauptsächlich analytische Methode vorgeschlagen worden. Man trocknet eine gewogene Menge des zu prüfenden Thones über Schwefelsäure mehrere Tage, bis kein Gewichtsverlust mehr stattfindet, wägt von diesem trocknen Thon 25—30 Grm. ab, bringt dieselben in ein tarirtes Becherglas und übergiesst sie mit destillirtem Wasser. Das Wasser lässt man darauf 12 Stunden stehen, giesst den vom Thone nicht aufgenommenen Antheil gut ab, stellt das Glas dann eine Stunde über Schwefelsäure und wiegt.

Wie der Verf. zugibt, findet sich in dieser Bestimmungsweise nicht nur ein ungenauer, sondern noch dazu ein fehlerhafter Punkt. Man soll das Wasser „gut“ abgiessen und dann das Glas eine Stunde über Schwefelsäure stellen, was ersteres selbstredend eine sehr willkürliche Operation, während letzteres, wenn man selbst bei gleichmässigster Behandlung ein wenigstens relatives Zutreffen annehmen wollte, von dem erwähnten Umstande abhängig ist, dass der bindendere Thon das Wasser hartnäckiger und länger zurückhält also die aufgenommene Wassermenge überhaupt schwankend und in diesem Falle zu gering gefunden wird. Will man eine solche analytische Bestimmungsweise befolgen, so kann sie nur verlässliche Resultate geben, wenn sie auf sicher feststehenden Beobachtungen und richtigen Methoden begründet wird. Eine in dieser Hinsicht weit zuverlässigere, wenn auch langwierige Bestimmung gibt so die Ermittelung der Menge der Wasseranziehung des völlig trocknen Thones in einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre unter einer Glasglocke ab.

In den bei 110° C. getrockneten, von dem Verf. aufgestellten Normalthonen wurde so gefunden als Maximum der Wasseranziehung:

Bei dem höchstbindenden (B in früherer Bestimmung = 10—11), dem besten belgischen Thon (Kl. III) 10,73 Proc.

Bei dem nächstbindenden (B = 9—10), dem Mühlheimer Thon (Kl. IV) 10,46 Proc.

Bei dem wenigstbindenden (B = 1—2), dem Saarauer Thon, Nr. 1, (Kl. I) 3,26 Proc.

Ferner ergeben sich als abweichend von den vorstehenden Zahlen, wie auch theils denen des Bindevermögens für den Grünstädter Thon (B = 8) 7,43 Proc.; für den von Oberkaufungen (B = 9) 6,88 Proc. und für den von Niederpleis (B = 8—9) 6,55 Proc.

Am abweichendsten und unzutreffendsten verhält sich der Zettlitzer geschlämmte Kaolin, welcher mit dem Bindevermögen = 3 doch die ausserordentliche Maximal-Wasseranziehung von 8,90 Proc. aufweist. Dieses auffallende und völlig abnorme Ergebniss verlangt eine nähere Erklärung, welche indess naheliegend ist und welche in Gemeinschaft mit vorstehenden Abweichungen auf die hier einflussreichen, d. h. störenden Verhältnisse hindeutet. Nicht unwahrscheinlich dürfte mit einem lange Zeit andauernden Suspendirtsein eines Thones in Wasser

und einem dabei herbeigeführten mehr aufgequollenen Zustande ein grosses Bindevermögen in Kausal-Zusammenhang zu bringen sein, aus welchem Grunde daher im Allgemeinen die Thone sekundärer Ablagerung weit bindender sind, als die primärer.

Unter sämmtlichen Normalthonen ist der geschlämmte Zettlitzer Kaolin am specifisch leichtesten, d. h. auf dasselbe Gewicht bezogen, gibt er ganz augenscheinlich die grösseste Raum- oder Volumenmenge oder ist er am voluminöseston. Bei einer voluminösen oder mehr lockern Masse ist aber die Oberflächenanziehung eine grössere und wird daher bei sonst gleichen Verhältnissen von einer solchen mehr Wasser aufgenommen, als von einer specifisch schwereren oder mehr dichten. Bei voluminösen Thonen wird daher das Bindevermögen, wenn man dasselbe aus der Wasseraufnahme bestimmen will, zu hoch gefunden, ja wie der vorliegende Fall zeigt, kann dies in sehr erheblichem Grade geschehen. Ferner ist hier auch der Kohlengehalt der Thone, welcher wechselnd und nicht unbedeutend sein kann, in Betracht zu ziehen, und weiss man ja und in bestimmter Weise aus den Untersuchungen von Jul. Aron[1]) dass die drei, und zwar auf nassem Wege abgeschiedenen Körper, namentlich das Kieselsäurehydrat sowie das Thonerde- und Eisenoxydhydrat ein grosses wasseranziehendes Vermögen besitzen. Die hygroskopische Eigenschaft der Kohle ist bekannt und lehrt die Landwirthschaft, dass ein humusreicher Boden weit mehr Feuchtigkeit anzieht und aufnimmt wie auch zurückhält, als ein humusarmer.

Dasselbe Vermögen ist von Einfluss auf die Thone je nach ihrem verschiedenen Kohlegehalt, und wird daher ein mehr kohlehaltiger Thon mehr bindend erscheinen als ein kohlenfreier, wenn auch sonst beide Thone in ihren Eigenschaften sich gleich sind. Auch hierin liegt also ein Grund, weshalb aus der Bestimmung der Wasseranziehung zutreffende Zahlen im Allgemeinen nicht zu erhalten sind, wenn man auch andererseits bei sonst sehr gleichartigen Materialien sich dieser Bestimmungsweise bedienen kann, wie z. B. der belgische und Mühlheimer Thon zeigt. Dazu kommt, und namentlich im Vergleich zur Sandmethode, überhaupt die Kleinheit des Prüfungsmittels, d. h. die auch vom fettesten Thone aufgenommene Wassermenge bildet keine verhältnissmässig bedeutende Grösse, d. i. nur einen kleinern Bruchtheil der Thonmenge selbst. Fehler in der Bestimmungsweise multipliciren sich daher um so mehr. Endlich aber ist, nach dem Verf. hervorzuheben: wollte man die 8—10 Tage Zeit erfordernde Wasseranziehung durch ein direktes Zutröpfeln des Wassers zu dem Thon aus einer Bürette ersetzen, so entsteht die Schwierigkeit, den Moment der Sättigung zu fixiren, oder nimmt man einen gewissen Grad der Weichheit des mit Wasser versetzten Thones als Norm an, so ist dessen scharfe Feststellung nicht zu erreichen. Diese Schwierigkeiten kann man allenfalls

1) Jahresbericht 1873 p. 486 und Notizblatt des deutschen Vereins 1873 p. 172.

umgehen durch Anwendung einer einfachen Restmethode, indem man den auf ein durchnässtes und bedecktes Filter gebrachten Thon mit einer abgemessenen Menge Wasser übergiesst, den Ueberschuss ablaufen lässt und hierauf denselben zurückmisst; doch bleiben auch dann noch Ungenauigkeiten übrig. Bei sonst sehr gleichen Thonen lässt sich in dieser letzten Weise bei möglichst gleicher jedesmaligen Ausführung von derselben Hand eine geringe Verschiedenheit der Wasseraufnahmefähigkeit eines Thones resp. des Bindevermögens noch ermitteln, während die überhaupt gerügten Fehlerquellen der Bestimmung des Bindevermögens aus der Wasseraufnahme bestehen bleiben.

Am Schlusse seiner Mittheilungen erwähnt der Verf. noch die *praktischen Proben*, deren man sich bei der Bestimmung des Bindevermögens oder der Bildsamkeit bedient. Hinsichtlich der Verarbeitung eines Thones im Allgemeinen muss ein aus demselben bereitetes, länglich-cylinderförmiges Stück sich zu einem Ringe zusammenlegen lassen, ohne dass letzterer auseinander reisst und Sprünge bekommt. Formt man aus dem Thone Kugeln von verschiedener Grösse, so müssen sich dieselben ungefähr um die Hälfte ihres Durchmessers verflachen lassen, ohne an den Rändern Risse zu zeigen, und zieht man den Thon auseinander, so muss eine gewisse duktile Dehnbarkeit der Thontheilchen zu beobachten sein. Als Maassstab zur Vergleichung der Bildsamkeit verschiedener Thone hat man die Länge von freihängenden Fäden genommen, welche sich aus einer Henkelpresse heraustreiben lassen, bis sie durch ihr eigenes Gewicht abreissen; oder bei zwei verschiedenen Massen, die aber gleichen Wassergehalt und gleiche Feinheit haben, kann man ihre relative Plasticität bestimmen nach der Länge, bis zu welcher man einen Ballen ausrollen kann, ohne ihn zu zerreissen. Selbstverständlich bleiben solche von verschiedenen wie wechselnden Bedingungen und Umständen abhängige empirische Proben, welche ohne Bezug auf eine zahlenmässige Einheit nur ein und derselbe und in derartigen Versuchen sehr geübter Arbeiter mit annähernder Genauigkeit ausführen kann, ziemlich unsichere Bestimmungsmittel und können keinen Anspruch auf eine grössere, geschweige eine nur einigermaassen wissenschaftliche Zuverlässigkeit machen.

Ueber den **Einfluss der Zusammensetzung der Feuergase auf die Thone** und die damit **verbundenen Färbungserscheinungen** theilt H. Seger[1]) eine Anzahl synthetischer Versuche mit. Als normale Bestandtheile der Feuergase lassen sich ansehen: Stickstoff, Sauerstoff, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Ammoniak, Kohlenwasserstoffe und Wasserdampf; als zufällige, fast stets in den Feuergasen vorkommende: Schwefeldampf, Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, schweflige Säure. Von diesen wurden als indifferente Stoffe, selbst bei hoher Temperatur ausser Acht gelassen:

1) H. Seger, Notizblatt des deutschen Vereins etc. 1876 XII 4. Heft p. 290.

Stickstoff und Kohlensäure, ferner der Wasserdampf, weil derselbe schädliche Einwirkungen vornehmlich nur bei niedriger Temperatur ausübt, in welcher eine Condensation desselben oder ein Absorbiren in den Poren des ungebrannten Thones stattfindet. Diese Stoffe wurden einzeln in möglichst reinem Zustande hergestellt. Die Thone wurden von dem Verf. in Bezug auf die Färbungserscheinungen, welche sie beim Brennen zeigen, in einem früheren Aufsatze in vier Kategorieen eingetheilt und nun von jeder dieser Kategorieen ein Repräsentant der Untersuchung unterworfen. Diese Kategorieen sind:

a) Gelbbrennende, eisen- und kalkhaltige Thone — Thonmergel — Repräsentant: Ziegelerde von Birkenwerder.

b) Rothbrennende, thonerdearme, eisenhaltige, kalkfreie Thone — die rothbrennende Ziegelthone und Lehme — Repräsentant: Auethon von Rathenow.

c) Weiss- oder gelbbrennende, kalkfreie, eisenarme Thone — Pfeifenthone, plastische, feuerfeste Thone, Braunkohlenthone — Repräsentant: Thon von Greppin bei Bitterfeld.

d) Weissbrennende, eisenarme und thonerdereiche Thone — Kaoline — Repräsentant: Kaolin von Zettlitz.

Von diesen vier Repräsentanten wurden kleine, viereckige Plättchen von ca. 4 — 5 Millim. Dicke geformt, von diesen mehrere in einen grossen Platintiegel gelegt, derselbe mit einem durchbohrten Porzellandeckel bedeckt, und mittelst eines feinen Porzellanrohres das betreffende Gas, dessen Einwirkung studirt werden sollte, in einem lebhaften Strome in den Tiegel geleitet, während derselbe durch eine dreistrahlige Gaslampe bis zu heller Rothglut erhitzt werden konnte.

α) Färbungserscheinungen der gelbbrennenden kalkhaltigen Thone (Thon von Birkenfeld). Die Einwirkung von Sauerstoff allein durch einen in den Versuchstiegel eingeleiteten Luftstrom zeigt nach der Erhitzung folgende Farben: bei dunkler Rothglut schmutzigroth, bei mässiger Rothglut fleischroth, bei starker Rothglut gelb mit einem Stich ins Braune. Die mit diesen Farben in Verbindung stehende chemische Veränderung des Thones besteht in Austreibung des Wassers und der Kohlensäure, Verbrennung der organischen Substanz, Oxydation der Eisenverbindungen zu Eisenoxyd und Vereinigung des Eisenoxyds und Kalkes mit den Silicaten des Thones zu einer hell gefärbten Verbindung.

Für die Praxis lässt sich hieraus der Schluss ziehen. Bei einem vorherrschenden Gehalt der Feuerluft an unverbrauchtem Sauerstoff nehmen die kalkhaltigen Thone eine Färbung an, welche je nach der Temperatur zwischen schmutzigroth und hellgelbbraun schwankt.

Einwirkung von Wasserstoff: Die Einwirkung reinen Wasserstoffs, selbst wenn sie kurze Zeit andauerte, jedoch mit der Vorsicht, dass das Erkalten der Proben unter Ausschluss von Luftzutritt geschah, was dadurch bewerkstelligt wurde, dass der Wasserstoff bis zum völligen Erkalten zugeleitet wurde, zeigte eine intensive, sowohl an der Ober-

fläche als im Innern auftretende, gleichmässige Schwärzung der Masse. Diese Schwärzung verschwindet jedoch schon nach einem kurzen Glühen unter Zutritt von Luft, also bei Gegenwart von Sauerstoff und kehren die Farben wieder, welche beim Glühen in sauerstoffhaltiger Atmosphäre entstehen, nur mit dem Unterschiede, dass das Fleischroth bei mässiger Rothglut mehr ins Weissliche, das Gelb bei heller Rothglut mehr ins Gelbgrüne fällt. Diese Schwärzung kann, da sie selbst bei vorher ausgeglühten Proben und Anwendung reinen Wasserstoffs eintritt, nicht von Kohle herrühren, sondern sie hat ihren Grund in einer Reduktion der Eisenverbindungen zunächst zu Eisenoxydoxydul und Eisenoxydul, schliesslich zu metallischem Eisen (wie im Weiteren nachgewiesen werden wird). Bei einer Erhitzung bei Luftzutritt verschwindet diese Schwärzung wieder, und findet sich nach etwa 2stündiger Erhitzung an der Luft kein Eisenoxydul, sondern nur Eisenoxyd im Thone vor. Es sind hiernach auch die hellen Farben kalkhaltiger Thone stets einer schliesslichen oxydirenden Wirkung der Luft beim Brennen oder Abkühlen zuzuschreiben. Ganz eben dieselben Erscheinungen wie der Wasserstoff zeigen die anderen in den Feuergasen vorkommenden reducirenden Stoffe, Kohlenoxydgas, Kohlenwasserstoff, Ammoniakgas.

Die Einwirkung reducirender Gase lässt sich demnach dahin zusammenfassen, dass dieselben sämmtlich eine Schwärzung hervorrufen, welche bei Luftzutritt wieder in die für das Glühen in der Luft charakteristischen Farben zurückkehrt. Nach einer vorhergegangenen Reduktion sind die durch die Wirkung von Sauerstoff wieder hervortretenden Farben jedoch heller ins Weissliche oder Gelbgrüne gehend, als ohne eine solche. Eine zeitweilig reducirende Flamme im Ofen trägt demnach wesentlich dazu bei, die helle Farbe der kalkhaltigen Thone zu entwickeln. Von besonderem Interesse sind die Erscheinungen, welche hervorgerufen werden durch das Vorhandensein von Schwefelverbindungen in den Feuergasen, nachdem Verf. schon früher nachgewiesen, dass die intensiv rothen Flammen und Flecken, welche — ganz besonders beim Ringofenbetriebe — sich während des Brennens bilden, einer häufig sehr beträchtlichen Aufnahme von Schwefelsäure ihre Entstehung verdanken. Eine Probe des Birkenwerder Thones 2 Stunden lang bei dunkler Rothglut in einem Gemenge von schwefliger Säure und Luft geglüht, zeigte sich dunkelrothbraun gefärbt und besass einen Schwefelsäuregehalt von 13,60 Proc.

Derselbe Thon zwei Stunden in einem mit Schwefelkohlenstoff beladenen Strome von Leuchtgas geglüht, hatte eine leberbraune Farbe angenommen, roch beim Anhauchen intensiv nach Schwefelwasserstoff und war darin ein Schwefelgehalt von 6,75 Proc. nachweissbar. Bei Erhitzung an der Luft verschwand unter Entwickelung von schwefliger Säure die leberbraune Farbe und ging in dieselbe intensiv rothbraune Färbung über, wie sie durch ein Erhitzen in schwefliger Säure und Luft eingetreten war. Der Gehalt an Schwefelsäure betrug nach dieser Wiederoxydation 14,11 Proc. Dieselben Erscheinungen, wie beim

Schwefelkohlenstoff zeigten sich bei einer Erhitzung des Thones in einer Atmosphäre von Schwefeldämpfen oder Schwefelwasserstoff oder in Gemengen von Wasserstoff, Kohlenoxyd oder Leuchtgas mit schwefliger Säure. Schwefelverbindungen in allen Formen in der Feuerluft, gleichgültig ob bei Gegenwart von Sauerstoff oder Abwesenheit desselben und dafür Vorhandensein noch brennbarer Gase, werden von den kalkhaltigen Thonen unter Bildung von schwefelsaurem Kalk, von Schwefelcalcium oder Schwefeleisen mit grosser Begierde aufgenommen; die beiden letzteren geben bei Zutritt von Sauerstoff ebenfalls schwefelsauren Kalk. Diese Reaktion ist mit einer intensiven von der Oberfläche beginnenden und nach dem Innern sich abschwächenden Rothfärbung des Thones verknüpft. Der durch aufgenommene Schwefelverbindungen rothgefärbte Thon verliert diese Färbung jedoch wieder vollständig, wenn derselbe längere Zeit in einer reducirenden schwefelfreien Atmosphäre erhalten wird, indem dann die Schwefelsäure durch die reducirenden Einflüsse wieder in flüchtige schweflige Säure zersetzt und der Kalk in das Silicat aufgenommen wird. Diese der vorherigen Reaktion gerade entgegengesetzte, findet jedoch nur statt bei hoher Temperatur, nicht aber bei mässiger Rothglut. Bei einer Probe, welche vorher einen Schwefelsäuregehalt von 14,11 Proc. zeigte, war dieser durch ein halbstündiges Glühen in einem Leuchtgasstrome und nachheriges Erhitzen an der Luft bis auf 2,31 Proc. zurückgegangen und die dunkelrothe Farbe der Probe in Gelbgrün übergegangen.

Schwefelverbindungen sowohl bei Gegenwart von Sauerstoff als bei Gegenwart reducirender Gase (Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoff, Wasserstoff etc.), werden durch den Kalk- und Eisengehalt der Thonmergel bei geringer oder mässiger Rothglut in sehr reichlicher Menge absorbirt und charakterisirt sich die Aufnahme derselben stets durch eine sehr intensive Rothfärbung des Thones. Die durch eine Aufnahme von Schwefelsäure herbeigeführte intensive Rothfärbung wird durch Einwirkung reducirender Gase (Wasserstoff, Kohlenwasserstoff, Kohlenoxyd) bei hoher Temperatur wieder vollständig aufgehoben und in die normale gelbgrüne Färbung zurückgeführt.

β) Färbungserscheinungen der rothbrennenden eisenhaltigen, kalkfreien Thone (Thon von Rathenow). Die Erscheinungen, welche bei dieser Art von Thonen, welche sehr häufig zur Herstellung von Ziegelwaaren und Terracotten Verwendung finden, sich zeigen, sind bei Weitem nicht so stark hervortretend, als bei den vorher genannten und bereiten dieselben der Fabrikation in Bezug auf die Erzeugung reiner Farben in Folge dessen ungleich geringere Schwierigkeiten. Die verschiedenen Farbennüancen werden hier vornemlich hervorgerufen durch den mehr oder weniger grossen Gehalt an färbendem Eisenoxyd und den Grad der Verdichtung, welchen die Thone bei dem Brande erfahren.

Die Einwirkung von Luft allein während des Glühens liess hier die charakteristische rothe Farbe des Thones hervortreten, welche um so satter erscheint, je höher die angewendete Temperatur ist. Die che-

mische Veränderung des Thones besteht dabei in Austreibung des chemisch gebundenen Wassers, Verbrennung der organischen Substanz und Umwandlung aller Eisenverbindungen in Eisenoxyd. Durch die Einwirkung des Wasserstoffs, sowie der übrigen obengenannten Bestandtheile der Feuerluft, welche gleich diesem eine reducirende Wirkung äussern (Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoff, Ammoniak), treten ganz dieselben Erscheinungen auf, welche bereits vorher angeführt wurden, nur wegen des grösseren Eisengehaltes des Thones in intensiverer Farbe. Die Proben des Rathenower Thones in einer reducirenden Atmosphäre geglüht, zeigten sich, auch bei Anwendung reinen Wasserstoffs bei kurzer Einwirkung grauschwarz, bei längerer sammetschwarz. Bei diesem Thone bot sich wegen des hohen Eisengehaltes besser, als bei den anderen die Gelegenheit dar, die Einwirkung des Wasserstoffs genauer zu untersuchen. Diese kann sich nur auf die Verbindungen des Eisens erstrecken, da dessen Verbindungen allein bei der Temperatur des Brandes durch reducirende oder oxydirende Einflüsse berührt werden können.

Mehrere Täfelchen von Rathenower Thon im Gesammtgewicht von ca. 10 Grm. wurden einige Stunden lang in einem Luftstrom stark geglüht, bis wiederholte Wägungen keinen Gewichtsverlust mehr anzeigten. Ein Täfelchen dann herausgenommen, zeigte bei der Untersuchung, dass sämmtliche Eisenverbindungen in das rothfärbende Eisenoxyd übergeführt waren. Der Gehalt an Eisenoxyd betrug 7,27 Proc. Nunmehr wurden die Proben in einer Atmosphäre reinen Wasserstoffs geglüht. Hierbei erfahren sie einen Gewichtsverlust dadurch, dass das darin enthaltene Eisenoxyd durch die Abgabe von Sauerstoff in eine niedere Oxydationsstufe übergeführt wird. Aus diesem Gewichtsverlust lässt sich nun durch Rechnung finden, wie weit die Einwirkung des Wasserstoffs, oder der analog wirkenden übrigen Bestandtheile der Flamme, sich erstreckte. Es ist hier nicht der Ort, auf diese Berechnungen näher einzugehen, es mag genügen die Resultate hier mitzutheilen. Der Rathenower Thon enthielt nach 2stündigem Glühen in einer Wasserstoffatmosphäre bei Kirschrothglut 1,97 Proc. Eisenoxyd, 4,77 Proc. Eisenoxydul, nach weiterem 2stündigen Glühen bei heller Rothglut 0,88 Proc. Eisenoxyd, 5,53 Proc. Eisenoxydul, nach weiterem 2stündigen noch stärkeren Glühen 0,00 Proc. Eisenoxyd, 6,01 Proc. Eisenoxydul, 0,21 Proc. metallisches Eisen. In allen Fällen war die Färbung schwarz und um so tiefer, je höher die Temperatur gesteigert worden war. Es geht hieraus hervor, wie auch die Erscheinungen beim kalkhaltigen Thon ein analoges Verhalten zeigen, dass die Farbe, welche das Eisenoxydul, das sich unter der Wirkung reducirender Einflüsse bildet, im Thone hervorruft, Schwarz und nicht wie man bisher vielfach angenommen hat, Weiss ist, dass aber auch bei langandauernder Einwirkung dieser Einflüsse (vielleicht schneller bei Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoff) sich die Einwirkung bis zur Ausscheidung von metallischem Eisen steigern kann. Die durch reducirende Einflüsse bei den stark eisenhaltigen Thonen herbeigeführte Schwarzfärbung (welche bei dem sogenannten Blaudämpfen absichtlich

erhalten wird) ist gleichfalls sehr unbeständig und geht der Process rückwärts bei Zutritt von Sauerstoff in Glühhitze. Nach kurzem Glühen unter Luftzutritt tritt die gewöhnliche rothe Färbung durch Umwandlung der Eisenverbindungen in Eisenoxyd wieder hervor, jedoch nicht in der Frische, welche der Thon vorher durch das Glühen bei Luftzutritt erhalten hatte.

Reducirende Einflüsse, welche zeitweilig im Ofen auftreten, sind hiernach — entgegengesetzt dem was bei den kalkhaltigen Thonen gesagt wurde — der Entwicklung der meist gewünschten rein ziegelrothen Farbe nicht günstig. Die Einwirkung schwefelhaltiger Verbindungen zeigte sich gleichfalls wesentlich anders, als bei den vorherbesprochenen kalkhaltigen Thonen. Schweflige Säure in oxydirender Flamme, deren Wirkung bei diesen Versuchen ausgedrückt wird in einer Erhitzung des Thones in einem Gemisch von schwefliger Säure und Luft zeigte weder eine chemische noch eine Farbenveränderung desselben. Schwefelverbindungen bei Gegenwart reducirender Gase in der Flamme werden dagegen von dem Thone unter Bildung von Schwefeleisen und gleichzeitiger Schwärzung aufgenommen. Der Rathenower Thon zeigte nach kurzer Erhitzung in einem mit Schwefelkohlenstoff beladenen Strome von Leuchtgas erhitzt, einen Schwefelgehalt von 2,99 Proc. Bei Erhitzung an der Luft verbrennt dieser Schwefel jedoch wieder vollständig und es kehrt auch die rothe Farbe wieder und sogar lebhafter, ins Violette fallend, als es vorher gewesen war. Ganz ebenso wie der Schwefelkohlenstoff, verhalten sich Schwefelwasserstoff oder Gemenge von schwefliger Säure mit Wasserstoff, Kohlenoxyd oder Kohlenwasserstoff. Das Vorhandensein von Schwefelverbindungen in der Flamme des Ofens ist demnach bei überschüssiger Luft in den Gasen der Flamme wirkungslos, bei Anwesenheit reducirender Einflüsse für die Entwicklung einer frischen rothen Farbe bei stark eisenhaltigen aber kalkfreien Thonen günstig.

γ) *Färbungserscheinungen der gelbbrennenden eisenarmen und kalkfreien Thone* (Thon von Greppin bei Bitterfeld). Diese Thone charakterisiren sich dadurch, dass sie bei Gegenwart von Luft erhitzt bei niederer Temperatur eine blassrothe oder gelblich-rothe Farbe (Fleischfarbe) annehmen, die bei höherer Temperatur in gelblich-weiss und bei hellster Rothglut in schwefelgelb und strohgelb übergeht. Unter dem Einfluss reducirender Gase in der Flamme geht die Färbung, wie bei den anderen Thonen ins Schwärzliche über. Der Thon von Greppin zeigte sich unter der Einwirkung von reinem Wasserstoff nach dem Erhitzen bei dunkler Rothglut hell-aschgrau und hatte einen Gehalt von 1,69 Proc. Eisenoxyd und 1,01 Proc. Eisenoxydul; nach längerem Erhitzen bei heller Rothglut dunkel-aschgrau bei 1,81 Proc. Eisenoxydul und 0,34 Proc. metallischem Eisen. Es geht also auch hieraus hervor, dass die Anwesenheit von Eisenoxydul eine dunkle Färbung hervorruft, die mit den eigentlichen Thonfarben nichts gemein hat. Auch diese Graufärbung verschwindet unter Luftzutritt sehr schnell wieder, jedoch kommen nicht

wieder die ursprünglichen Nüancen zum Vorschein, wie bei dem Erhitzen des Thones an der Luft, sondern merklich verblasst: Das Fleischroth, welches die niedrigen Temperaturen kennzeichnet, ist in Weisslich-gelb verwandelt, während bei höherer Temperatur ein reines Gelb erscheint. Eine zeitweilig reducirende Atmosphäre im Ofenraum muss demnach auch in gleicher Weise wie bei der ersten Kategorie zur Entwickelung der meist erwünschten gelben Farbe bei diesen Thonen beitragen. Schwefelverbindungen bei Gegenwart von Luft üben auf die Thone dieser Kategorie weder eine chemische Wirkung aus, noch bewirken sie eine Farbenänderung. Der Thon nimmt beim Glühen in einem Gemenge von schwefliger Säure und Luft keine Schwefelverbindungen auf und zeigt dieselbe Färbung, wie in Luft allein. Schwefelverbindungen bei Gegenwart reducirender Gase werden wie bei den vorher besprochenen Thonen auch hier mit Leichtigkeit von der Thonmasse aufgenommen, und es resultirt, wie wir es bei den reducirenden Einflüssen überhaupt gesehen haben, eine Graufärbung. Der Greppiner Thon zeigte nach einer 2stündigen Erhitzung in einer Atmosphäre von Leuchtgas und Schwefelkohlenstoff beim Anhauchen einen starken Schwefelwasserstoffgeruch bei dunkel-aschgrauer Farbe und einen Schwefelgehalt von 2,77 Proc. Dieser Schwefelgehalt verschwindet jedoch wieder vollständig und mit ihm die graue Farbe bei kurzem Erhitzen an der Luft, es kehrt jedoch nicht mehr die gelbliche Farbe, welche die Einwirkung der Luft bei diesen Thonen charakterisirt wieder, sondern es erscheint am stärksten an der Oberfläche, aber auch durch die ganze Masse eine rothe Farbe, welche um so intensiver ist, und in violett-roth übergeht, bei je höherer Temperatur die Einwirkung des schwefelhaltigen reducirenden Gases stattgefunden hat. Nicht unter allen Umständen tritt jedoch diese Rothfärbung in gleicher Intensität auf; sie ist am intensivsten bei Einwirkung von Schwefelkohlenstoff allein, oder von schwefelkohlenstoffhaltigem Kohlenoxyd, weniger intensiv bei Anwesenheit von Kohlenwasserstoff oder Wasserstoff in der schwefelhaltigen Atmosphäre und lässt sich nicht mehr hervorrufen durch ein Gemisch von Wasserstoff und Schwefelwasserstoff. Auch bei Einwirkung schwefelhaltigen Leuchtgases gelang es nicht immer, die rothe Färbung des Thones künstlich hervorzurufen. Es geht daraus hervor, dass die Anwesenheit grosser Mengen von Wasserstoff oder Kohlenwasserstoff die Entstehung dieser eigenthümlichen rothen Färbung beschränkt oder verhindert, die Anwesenheit von viel Kohlenoxyd neben den Schwefelverbindungen ihre Bildung befördert. Durch langes Glühen bei Luftzutritt verschwindet diese Rothfärbung nicht, selbst nicht bei hoher Temperatur, wohl aber, wenn dieselbe nicht sehr intensiv ist, durch eine mehrmals wiederholte abwechselnde Einwirkung von schwefelfreien reducirenden Gasen (Leuchtgas, Wasserstoff etc.) und Luft und tritt alsdann die gewöhnliche Gelbfärbung des Thones wieder ein.

War die Färbung intensiv roth, so verschwindet sie unter dem abwechselnden Einfluss reducirender und oxydirender Einflüsse nicht mehr,

sondern geht durch Braunroth in Lederbraun über. Der chemische Vorgang, welcher mit diesen interessanten und für die Industrie so wichtigen Farbenveränderungen gleichlaufend ist, ist nicht leicht zu erklären, da mit der Rothfärbung keine dauernde chemische Veränderung des Thones eingetreten ist, namentlich aber auch an keine Vermehrung des Eisenoxydgehalts gedacht werden kann. Der Eisengehalt des Thones findet sich zumeist in chemischer Verbindung mit den übrigen Bestandtheilen und wirkt in Folge dessen, wie dies auch bei den kalkhaltigen Thonen der Fall ist, nur schwach gelbfärbend. Durch eine einfache Reduktion des Eisenoxyds zu Eisenoxydul bleibt das Eisen, da das letztere stark basische Eigenschaften besitzt, in dieser Verbindung und nach der Wiederoxydation ist nichts im Bestande der chemischen Verbindung geändert. Läuft aber neben dieser Reduktion eine Aufnahme von Schwefel her, so entsteht nicht basisches Schwefeleisen. Das Eisen wird aus seiner chemischen Verbindung ausgeschieden und nach seiner Oxydation in freies färbendes Eisenoxyd, welches der Thonmasse nur mechanisch beigemischt ist, umgewandelt. Die Wirkung der Schwefelverbindungen bei den kalkfreien Thonen lassen sich demnach folgendermaassen zusammenfassen: Schwefelverbindungen in oxydirender Flamme üben keine Wirkung auf die Thone aus; in reducirender Flamme bewirken sie eine Rothfärbung durch die ganze Masse, deren Entwicklung durch viel Kohlenstoffverbindungen in den Flammengasen befördert, durch viel Wasserstoffverbindungen beeinträchtigt wird. Oft wiederholte abwechselnde Einwirkung oxydirender und reducirender Gase bei Abwesenheit von Schwefelverbindungen, bringt diese Rothfärbung bei niedriger Temperatur und geringer Entwicklung wieder zum Verschwinden und wandelt sie bei hoher Temperatur in Lederbraun um.

d) Färbungserscheinungen der weissbrennenden Thonerde reichen eisenarmen Thone (Kaolin von Zettlitz). Diese Thone, welche für die Ziegel- und Terracotten-Fabrikation selten oder gar keine Verwendung finden, eine um so grössere Bedeutung aber für die edelsten Erzeugnisse der Thonindustrie, für die Herstellung der Massen für Porzellan und Steingut haben, verhalten sich im Wesentlichen, wie die vorher aufgeführten. Unter dem Einfluss einer erhöhten Temperatur bei Gegenwart von Sauerstoff nehmen sie eine mehr oder weniger reine weisse Farbe an, welche vornehmlich beeinflusst wird durch den grösseren oder geringeren, immer aber nur unbedeutenden Eisengehalt derselben. Durch den Einfluss reducirender Gase erfahren auch sie wie die anderen Thone eine Dunkelfärbung, welche jedoch wegen des geringen Eisengehaltes bei Einwirkung von Wasserstoff nur ein lichtes die ganze Masse durchdringendes Hellgrau ist und nur bei kohlehaltigen reducirenden Gasen eine etwas dunklere Färbung zeigt. Da diese Thone meist zu den streng feuerfesten gehören und in Folge dessen bei geringem Brande eine beträchtliche Porosität zeigen, so verschwindet die durch die Einwirkung der reducirenden Gase hervorgebrachte Graufärbung unter Luftzutritt

wieder sehr schnell und lässt (wenigstens bei dem Kaolin von Zettlitz) die rein weisse Färbung wieder zum Vorschein kommen. Auch die Einwirkung von schwefliger Säure bei gleichzeitiger Anwesenheit von Sauerstoff ist ohne Einwirkung auf diese Thone und vermag keine Farbenveränderung hervorzurufen, dagegen sind es, wie wir bei den anderen Thonen gesehen haben, die Schwefelverbindungen bei gleichzeitiger Gegenwart von reducirenden Gasen, welche eine auffallende Färbungserscheinung zu Wege bringen. Kaolin von Zettlitz, wie bei den früheren Versuchen in einer Atmosphäre von Schwefelkohlenstoff und Leuchtgas 2 Stunden lang erhitzt, zeigte einen Schwefelgehalt von 1,12 Proc. Dieser verschwand zwar vollständig bei Erhitzung unter Luftzuführung, die Farbe des Kaolins wurde jedoch nicht wieder weiss, sondern er nahm eine schöne rosenrothe Färbung an. Wie bei den vorher besprochenen gelbfärbenden Braunkohlenthonen konnte diese die ganze Masse durchdringende Färbung um so intensiver hervorgerufen werden, je reicher an Kohlenstoff die einwirkenden schwefelhaltigen reducirenden Gase waren und trat um so schwächer auf, je mehr in demselben die Wasserstoffverbindungen vorwalteten; auch sie konnte völlig durch eine abwechselnd oxydirende und reducirende Wirkung schwefelfreier reducirender Gase wieder zum Verschwinden gebracht werden. —

Ueber die Rothfärbung gelber Ziegelsteine stellten R. Biedermann und S. Gabriel[1]) eine Untersuchung an, deren Hauptresultate im Folgenden wiedergegeben sind. Bei den in neuerer Zeit ausgeführten Rohbauten werden häufig gelbe Ziegelsteine zur äussern Bekleidung der Bauwerke angewendet. Diese gelben Steine werden aus einem stark kalkhaltigen Ziegelthon angefertigt, der sich in seiner Zusammensetzung dem Thonmergel nähert. Beim Brennen dieses Materials, besonders wenn dasselbe im Hoffmann'schen Ringofen geschieht, zeigt sich aber oft die unliebsame Erscheinung, dass die gelbe Fläche des Steines durch mehr oder weniger grosse, flammenartig geformte rothe Flecken unterbrochen ist. Es ist dies nur eine Oberflächenfärbung, die selten tiefer als 1 Millim. in das Innere des Steines eindringt. Natürlich wird dadurch ein solcher gefleckter Stein zur äussern Hülle eines Bauwerkes untauglich. Die Verff. haben nun einen derartigen Ziegelstein untersucht, der im Innern eine homogen gelbe Farbe zeigte, aber an denjenigen Stellen der Oberfläche, die dem Anschein nach hauptsächlich von den Feuergasen getroffen waren, dunkelroth gefärbt war. Die Rothfärbung war bis zur Dicke von höchstens 2 bis 3 Millim. in die Masse eingedrungen. Die Analyse des rothgefärbten und des gelben Theiles ergab folgende Resultate:

---

1) R. Biedermann und S. Gabriel, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 1548; Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1877 Nr. 23 p. 179; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 424; Chem. Centralbl. 1877 p. 720.

	Rother Theil	Gelber Theil
Kieselsäure . .	53,96	57,55
Thonerde . .	10,29	11,98
Eisenoxyd . .	6,25	10,05
Magnesia . .	1,76	1,51
Kalk	16,70	17,85
Schwefelsäure .	11,10	0,88
.	100,07	99,53

Wie schon bemerkt, ist der Stein aus stark kalkhaltigem Thon gebrannt worden. Diese Analyse stimmt im Grossen und Ganzen merklich mit den beiden einzigen Analysen zweier rothgeflammter gelber Ziegel überein, die bis jetzt veröffentlicht und von H. Seger ausgeführt worden sind. Wie aus diesen, so ist auch aus der vorliegenden Analyse ersichtlich, dass die verschiedene Färbung nicht in einem überwiegenden Gehalt an Eisenoxyd im rothgefärbten Theil und einem Gehalt an Eisenoxydul im gelben Theil ihren Grund hat; denn weder in dem einen noch in dem andern ist Eisenoxydul vorhanden, ja in dem gelben Theile wurde erheblich mehr Eisenoxyd gefunden als in dem rothen. Dagegen findet man den charakteristischen Unterschied in der Zusammensetzung der beiden verschieden gefärbten Massen in dem Gehalt an Schwefelsäure. Der rothe Theil enthält davon 11,10 Proc., der gelbe nur 0,88 Proc.; in den Analysen von Seger sind für jenen 8,49, beziehentlich 19,39 Proc., für diesen 0,61 und 0,74 Proc. Schwefelsäure angegeben. Wird die Schwefelsäure aus der Zusammensetzung der rothen Masse entfernt, so erhält man für letztere die folgenden Zahlen:

Kieselsäure . .	60,63
Thonerde . .	11,56
Eisenoxyd . .	7,02
Magnesia . .	1,90
Kalk	18,76

Die Zusammensetzung wird dadurch derjenigen des gelben Theiles ziemlich ähnlich. Eine wesentliche Differenz zeigt sich nur im Gehalt an Eisenoxyd und Magnesia. Diesem Umstand begegnet man auch in einer der Seger'schen Analysen.

Der verschiedene Gehalt an Schwefelsäure scheint demnach die Ursache der verschiedenen Färbung zu sein. Dass sie nicht in verschiedenen Oxydationsstufen des Eisens liegt, lehrte noch folgender Versuch. Es wurden Proben beider Massen im zugeschmolzenen Glasrohr mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt und alsdann wurde das in Lösung gegangene Eisenoxydul durch Titriren mit Kaliumpermanganat bestimmt. Es wurde erhalten

für den rothen Theil 0,55 Proc. Eisenoxydul
„ „ gelben „ 0,54 „ „

Durch diesen Versuch ist zugleich festgestellt, dass die in den beiden ersten Analysen gefundene Schwefelsäure als solche, d. h. als schwefelsaurer Kalk, in dem Stein vorhanden gewesen sein muss, da etwa anwesender Schwefelwasserstoff (Schwefelmetall) oder schweflige Säure

bei der Aufschliessung einen grossen Theil des Eisenoxyd zu Eisenoxydul reducirt haben würde. Diese Schwefelsäure stammt sicher aus dem schwefelhaltigen Brennmaterial. Es ist eine bei den Ziegelfabrikanten wohlbekannte Erfahrung, dass die Rothfärbung der gelben Ziegel besonders bei Anwendung von Steinkohle als Brennmaterial, weniger wenn Torf und Holz benutzt wird, eintritt. In Bezug auf die Art und Weise der Wirkung der Schwefelsäure schliessen sich Biedermann und Gabriel einer bereits von Seger bei der Diskussion seiner Analysen geäusserten Ansicht an. Die gelbe Färbung rührt von einem Eisenoxyd-Kalksilicat her. Durch Hinzutritt von Schwefelsäure wird dieser Verbindung Kalk entzogen und jetzt gelangt die rothfärbende Kraft des Eisenoxyd oder vielmehr des Eisenoxydsilicat zum Ausdruck. Nun ist in den Verbrennungsprodukten des schwefelhaltigen Brennmaterials nicht Schwefelsäure, sondern schweflige Säure enthalten. Die Verff. fanden in der Literatur keine Angabe darüber, dass schweflige Säure, Sauerstoff und Kalk mit Leichtigkeit Gyps bilden. Wohl ist bekannt, dass schwefligsaurer Kalk beim Erhitzen in Schwefelcalcium und schwefelsauren Kalk zerfällt. Direkte Versuche lehrten, dass, wenn ein Gemisch von feuchtem Schwefligsäuregas und ebenfalls durch Wasser geleiteter Luft über glühenden Kalk geleitet wird, schwefelsaurer Kalk in nicht unbeträchtlicher Menge sich bildet. Schwefelwasserstoff, resp. Schwefel treten in dem Reaktionsprodukt, wenn überhaupt (nicht immer wurde ihre Anwesenheit beobachtet), so doch in einer im Vergleich zum schwefelsauren Kalk winzigen Menge auf; ihr Vorhandensein würde die vorherige Existenz von schwefligsaurem Kalk voraussetzen, der auch ohne Zuthun des Sauerstoffes eine gewisse Menge schwefelsauren Kalk liefern würde. Es leuchtet ein, dass bei Gegenwart von Sauerstoff die letztere zunehmen wird. Die Construktion des Hoffmann'schen Ringofens bringt es mit sich, dass in demselben stets ein Ueberschuss von Luft vorhanden ist, zumal in der Abtheilung, in welcher die eben fertig gebrannten Objekte den Process des Abkühlens beginnen, wo aber die Hitze zur Bildung des schwefelsauren Kalks noch ausreichend ist. Es folgt also für den Techniker, dass zur Herstellung gelber Ziegelsteine aus kalkhaltigem Thon bei Anwendung schwefelhaltigen Brennmaterials „periodische Oefen", welche ein reducirbares Feuer gestatten, sich besser eignen als die continuirlichen Ringöfen, dass aber ein möglichst schwefelfreies Brennmaterial die sicherste Bürgschaft für den gewünschten Erfolg gewährt. —

H. Dueberg[1]) theilte ebenfalls seine Ansicht über den im Vorstehenden besprochenen Gegenstand mit. Wie in der in Rede stehenden Arbeit gesagt wurde, ist noch nicht erklärt, wie und in welchem Stadium des Brennprocesses die aus dem schwefelhaltigen Brennmaterial bei dessen Verbrennung sich bildende schweflige Säure höher oxydirt, d. h. in Schwefelsäure umgewandelt wird, welche von den freiliegenden Ober-

---

1) H. Dueberg, Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1877 Nr. 28 p. 220.

flächen der Ziegelsteine absorbirt wird und auf letzteren die missliebigen rothen Anflüge erzeugt; letztere zeigen sich bekanntlich dort nicht, wo die Oberflächen der Steine sich gegenseitig gedeckt haben, sondern nur dort, wo das Feuer unmittelbar auf dieselben einwirken konnte. Die Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure geschieht in der Glühhitze, wenn der Ofen mit sogenanntem oxydirenden Feuer brennt, d. h. wenn die Feuergase einen Ueberschuss an freiem Sauerstoff enthalten. Diese Oxydation kann auch noch unmittelbar nach Vollendung des eigentlichen Brennprocesses, also während des ersten Abkühlens der Steine erfolgen, falls nämlich der Ofen unmittelbar nach Vollendung des Brandes nicht gegen den Eintritt atmosphärischer Luft abgeschlossen wird. Hieraus erklärt sich die Thatsache, dass Ziegelsteine aus kalkhaltigem Thon, die sich bei normalem Brande in alten, periodischen Oefen gelb brennen, beim Brennen in continuirlichen Oefen, bei welchen die Speiseluft durch die abkühlenden Steine passirt und dadurch erhitzt wird, wie beim Ringofen, Kanalofen etc., den erwähnten rothen Anflug leichter annehmen als beim Brennen derselben in den periodischen Oefen, welche unmittelbar nach Vollendung des Brandes möglichst luftdicht verschmiert werden.

Die Befeuerungsmethode des Ringofens, sowie auch des Kanalofens besteht bekanntlich darin, dass das Brennmaterial durch die Heizlöcher von oben zwischen die glühenden Brennobjekte eingestreut, daselbst von einem horizontalen Luftstrom getroffen und dadurch verbrannt wird; hierbei passirt erfahrungsmässig bei der gewöhnlichen Betriebsweise der genannten Oefen stets viel mehr atmosphärische Luft durch den Brennkanal, als zur vollständigen Verbrennung des Brennmaterials erforderlich ist, es geht also ein grosser Theil der in den Ofen einströmenden Luft unverzehrt durch denselben hindurch, d. h. der Ringofen und ebenso auch der Kanalofen arbeitet im Allgemeinen stets mit „oxydirendem Feuer". Auch selbst dann, wenn aller Sauerstoff der in den Brennkanal eintretenden atmosphärischen Luft beim Hindurchpassiren durch das Feuer absorbirt würde, so würde doch in der hinteren Partie des Feuers, wo die Steine sich im letzten Stadium des Brennprocesses befinden, ein oxydirendes Feuer vorhanden sein; denn da zur Zeit stets mehrere auf einander folgende Heizlöcherreihen befeuert werden und da doch das in die vordersten Heizlöcher eingeworfene Brennmaterial noch verbrannt, hier also noch freier Sauerstoff vorhanden sein muss, so ist klar, dass hinten, d. h. bei den in der letzten Zeit der Befeuerung begriffenen Heizlöchern, resp. Ziegeln stets ein bedeutender Ueberschuss an freiem Sauerstoff vorhanden sein muss, jedenfalls all derjenige Sauerstoff, welcher die Verbrennung in den davor befindlichen Heizschächten unterhalten wird. In noch höherem Grade oxydirend muss die atmosphärische Luft dort wirken, wo die Befeuerung eben aufgehört hat, wo die Brennobjekte sich also in der ersten Periode des Abkühlens befinden, da hier das gesammte zur Verbrennung dienende Luftquantum unverzehrt hindurchpassirt. Diese oxydirende Einwirkung der Speiseluft ist es, welche

beim Brennen gelber Steine aus kalkhaltiger Ziegelerde die rothen Anflüge an deren Oberfläche erzeugt [1]).

Der Verlauf des Brennprocesses in continuirlichen Brennöfen, wie Ringöfen, Kanalöfen etc. ist demjenigen, wie er in den meisten periodischen Brennöfen für Ziegel und Thonwaaren stattfindet, in Betreff der Zulassung der Speiseluft gerade entgegengesetzt; bei letzteren ist zu Anfang des Brennprocesses, d. h. während des sogenannten „Schmauchens", ein sehr bedeutender Ueberschuss an atmosphärischer Luft vorhanden, indem dann die Feuerthüren offen gehalten werden; während des späteren Brandes dagegen wird dieser Luftüberschuss durch Schliessen der Feuerthüren vermieden und es wird ausserdem viel stärker als anfänglich gefeuert, so dass jetzt — wenigstens zeitweise — ein Ueberschuss an brennbaren Gasen im Ofen vorhanden ist, die wegen mangelnden Sauerstoffs nicht verbrennen können; das Feuer muss in solchem Falle also „reducirend" auf die Brennobjekte im Ofen einwirken; dieses findet namentlich zu Ende des Brennprocesses in periodischen Oefen statt. Während hier also zu Anfang des Brandes mehr atmosphärische Luft durch den Brennraum passirt als gegen das Ende desselben und bei Vollendung des Brandes der Luftzutritt durch Schliessen sowohl der Feuerthüren als auch der Aschenfälle meistens ganz abgesperrt wird, in Folge dessen der Ofen sich ganz mit brennbaren Gasen anfüllt, innerhalb welcher die Steine abkühlen, ist bei den continuirlichen Brennöfen — wo alle Stadien des Brennprocesses gleichzeitig stattfinden — gerade in denjenigen Partien des Brennraumes, welche sich im Ausschmauchen und Erwärmen befinden, weniger unverzehrte Luft vorhanden als in denjenigen, welche sich im Brande und in der Abkühlung befinden. In den continuirlichen Oefen gelangt das Brennobjekt während der eigentlichen Brenndauer succesive in eine mehr und mehr sauerstoffreiche Atmosphäre, bis schliesslich bei Vollendung des Brandes und Beginn des Abkühlens die die Brennobjekte umgebende Atmosphäre nur noch unverzehrten Sauerstoff enthält, also im höchsten Grade oxydirend auf dieselben wirken muss.

Aus dem Vorstehenden geht hervor, dass man für solche Waaren, welche ein reducirendes Feuer verlangen, wie beispielsweise die gelben

1) Wie R. Biedermann in einer Anmerkung zu obiger Mittheilung sagt, ist die Frage nach dem chemischen Vorgang bei der Bildung des schwefelsauren Kalks unter obigen Umständen damit noch nicht beantwortet. Direkte Versuche haben nun gezeigt, dass, wenn feuchtes Schwefligsäuregas und feuchte Luft über glühenden Kalk geleitet werden, alsdann schwefelsaurer Kalk in reichlicher Menge gebildet wird. Die Reaktion ist so lebhaft, dass, wenn die Temperatur auch nicht die Glühhitze erreicht, die Masse da, wo die Einwirkung stattfindet, ins Glühen geräth. Weiter ist bekannt, dass schwefligsaurer Kalk beim Erhitzen in Schwefelcalcium und schwefelsauren Kalk zerfällt. Bei seinen Versuchen wurde indess die Abwesenheit von Schwefelcalcium, von Schwefelwasserstoff und von Schwefel constatirt. Jedenfalls ist durch den mitgetheilten Versuch die Möglichkeit und die Thatsache der Bildung von schwefelsaurem Kalk aus schwefliger Säure, dem Sauerstoff der Luft und Kalk festgestellt.

Verblendziegel aus kalkhaltigem Thon, das sonst beim Ringofen gebräuchliche und für andere Waaren zweckentsprechende Brennverfahren modificiren muss. Bis vor Kurzem ist meistens angenommen worden, dass die Missfärbungen an den Oberflächen der Steine — die sogenannten Anflüge — hauptsächlich einem fehlerhaften Schmauchverfahren zuzuschreiben, ihre Ursache also in der ersten Periode des Brennprocesses zu suchen sei; bei einem übrigens normal verlaufenen Brande ist es aber gerade die letzte Zeit der Brenndauer, sowie die unmittelbar darauf folgende Periode des ersten Abkühlens, welche für die äussere Färbung des gebrannten Steins maassgebend sind und zwar ist es die chemische Zusammensetzung resp. Beschaffenheit der den Brennraum anfüllenden Atmosphäre, namentlich ihre oxydirende oder reducirende Eigenschaft, von welcher die Farbe der gebrannten Waaren abhängt. Vor einiger Zeit [1]) wurde eine Methode besprochen, wie man in Ringofen zeitweise durch Absperrung des Luftzuges ein reducirendes Feuer unterhalten kann, wie es zum Brennen gelber Verblendziegel aus kalkhaltigem Material zur Erzielung einer reinen gelben Farbe erforderlich ist. Dasselbe Resultat liesse sich auch wohl noch auf andere Weise, z. B. durch ein möglichst kurzes Feuer, d. h. dadurch erreichen, dass man zur Zeit nur eine, höchstens zwei Heizlöcherreihen befeuert (diese aber dann um so stärker) und dabei mit möglichst schwachem Zuge arbeitet, so dass möglichst wenig atmosphärische Luft durch den Ofen passirt. Dabei ist es dann zweckmässig, die Heizschächte in Form von Schlitzen zu setzen, welche sich unter jeder Heizlöcherreihe quer über die ganze Breite des Brennkanals erstrecken, so dass das von oben eingeworfene Brennmaterial sich über den ganzen Querschnitt des letzteren ausbreiten kann und die hindurchpassirende atmosphärische Luft nirgend einen Durchgang findet, ohne mit Brennmaterial in Berührung zu kommen. Bei den gewöhnlichen einzelnen Heizschächten, welche vertical unter jedem Heizloch aufgesetzt sind, passirt zwischen je zwei neben einander liegenden Schächten ein bedeutendes Luftquantum hindurch, ohne mit dem Brennmaterial in Contact zu kommen; wenn also in diesem Falle in der Längsrichtung der Heizschächte auch eine reducirende Atmosphäre erzielt wird, so kann sich dieselbe doch nicht über den ganzen Querschnitt des Brennkanals verbreiten und die Folge davon ist, dass zwischen den Heizschächten die sonst gelben Steine röthlich ausfallen; diese Erscheinung hat vielfach den irrigen Glauben hervorgerufen, zwischen den Heizschächten sei die Temperatur nicht bis zu der erforderlichen Höhe gestiegen; die rothe Missfärbung war jedoch nicht Folge einer ungenügenden Brenntemperatur, sondern einzig und allein Folge der Einwirkung des freien Sauerstoffs der Verbrennungsluft, mit anderen Worten: Folge der oxydirenden Wirkung des Feuers an diesen Stellen des Brennraums. —

Zum Färben der Thone, aus welchen man feinere Gegenstände,

1) Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1876 Nr. 50.

wie Verblendziegel, Ornamente, Kunstsachen etc. herstellen will, empfiehlt Avril[1]) die Anwendung von Eisensalzlösungen, speciell Eisenchlorür, Eisenchlorid und schwefelsauren Eisensalzen. Diese Eisenlösungen sollen entweder mit den Thonen sehr innig gemischt, oder es sollen die Oberflächen der fertig geformten Gegenstände in diese Lösungen eingetaucht werden, die mehr oder weniger concentrirt sein müssen, je nach der Zusammensetzung der Thone selbst und entsprechend den Farbennüancen, welche man zu erhalten wünscht. Die Farbentöne, welche durch diese Behandlung der Thone zu erzielen sind, sollen zwischen rosa und blassgelb bis zu scharlachroth und dunkelbraun wechseln. —

H. Dueberg[2]) macht Vorschläge zu einer Gasfeuerung im Ringofen mittelst reducirenden Feuers, die im hohen Grade beachtenswerth erscheinen. Die bisherige Befeuerungsmethode des Ringofens besteht bekanntlich darin, dass das Brennmaterial durch die Heizlöcher von oben zwischen die glühenden Brennobjekte eingestreut, hier von einem horizontalen Luftstrom getroffen und dadurch verbrannt wird. Dabei passirt erfahrungsmässig, wie es durch Versuche mit dem Orsat-schen Apparat bestätigt ist, stets viel mehr atmosphärische Luft durch den Brennkanal als wie zur vollständigen Verbrennung des Brennmaterials erforderlich ist; es geht also ein grosser Theil der in den Brennkanal des Ringofens einströmenden Luft unverzehrt durch denselben hindurch, d. h. der Ringofen (und ebenso auch der Kanalofen, sowie jeder continuirliche Brennofen, bei dem die Speiseluft durch die fertig gebrannte Waare erhitzt wird) arbeitet im Allgemeinen stets mit „oxydirendem Feuer“. Auch selbst dann, wenn aller Sauerstoff der in den Brennkanal eintretenden atmosphärischen Luft beim Hindurchpassiren durch das Feuer absorbirt würde, so würde doch in der hinteren Partie des Feuers, wo die Brennobjekte sich im letzten Stadium des Brennprocesses befinden und wo die atmosphärische Luft zuerst mit Brennmaterial in Berührung kommt, ein oxydirendes Feuer vorhanden sein; denn da die Befeuerung des Ringofens (sowie auch diejenige des Kanalofens) stets durch mehrere auf einander folgende Heizlöcher-Reihen stattfindet, und da doch das in die vordersten, d. h. die erst eben in Befeuerung genommenen Heizlöcher eingeworfene Brennmaterial noch verbrennt, hier also noch freier Sauerstoff vorhanden sein muss, so ist klar dass hinten, d. h. bei den in der letzten Periode der Befeuerung begriffenen Brennobjekten stets ein bedeutender Ueberschuss an freiem Sauerstoff, also ein oxydirendes Feuer oder eine oxydirende Atmosphäre vorhanden sein muss. In noch höherem Grade findet sich eine oxydirende Atmosphäre natürlich dort, wo man eben die Befeuerung eingestellt hat, wo die Brennobjekte sich also in der ersten Periode des Abkühlens befinden, da hier das gesammte zur Verbrennung dienende Luftquantum unverzehrt hindurchpassirt. Gerade die letzte Periode der eigentlichen Brenndauer sowie die un-

1) Avril, Polyt. Notizbl. 1877 p. 144; Chem. Centralbl. 1877 p. 432.
2) H. Dueberg, Notizblatt des deutschen Vereins etc. 1877 p. 193.

mittelbar darauf folgende Periode des ersten Abkühlens, während welcher die Brennobjekte sich noch in voller Glut befinden, ist es aber welche bei einem übrigens normal verlaufenen Brande den Brennobjekten ihre äussere Farbe verleiht [1]; hieraus folgt, dass für solche Gegenstände, welche in Bezug auf ihre Farbe ein reducirendes Feuer verlangen, beim Brennen im Ringofen ein von der bisherigen Brennmethode abweichendes Verfahren geboten ist.

Der Verlauf des Brennprocesses im Ringofen (und ebenso im Kanalofen etc.) ist demjenigen, wie er in den alten periodischen Brennöfen stattfindet, in einer Beziehung gerade entgegengesetzt; bei letzteren nämlich ist zu Anfang des Brennprocesses, d. h. während des sogenannten „Schmauchens" ein sehr bedeutender Ueberschuss an atmosphärischer Luft resp. freiem Sauerstoff vorhanden, indem während des Schmauchens die Feuerthüren offen gehalten werden; während des späteren Brandes dagegen wird dieser Luftüberschuss durch Schliessen der Feuerthüren vermieden und es wird ausserdem viel stärker als anfänglich gefeuert, so dass jetzt wenigstens zeitweise ein Ueberschuss an brennbaren Gasen im Ofen vorhanden ist, der wegen ungenügend vorhandenen Sauerstoffs nicht verbrennen kann; das Feuer im Ofen muss in solchem Falle also „reducirend" auf die Brennobjekte wirken. Dieses findet namentlich zu Ende des Brandes in periodischen Oefen statt. Während hier also zu Anfang des Brennprocesses mehr atmosphärische Luft durch den Brennraum passirt als gegen das Ende desselben und nach Vollendung des Brandes der Luftzutritt durch Schliessung sowohl der Feuerthüren als auch der Aschenfälle fast ganz abgesperrt wird und der Ofen sich in Folge dessen ganz mit brennbaren Gasen anfüllt, welche sich aus dem unmittelbar vor Schluss der Feuerungen aufgegebenen Brennmaterial entwickeln, ist beim Ringofen (und ebenso beim Kanalofen) — wo alle Stadien des Brennprocesses gleichzeitig stattfinden — gerade in denjenigen Abtheilungen, welche sich im Ausschmauchen und Anwärmen befinden, weniger unverzehrte Luft vorhanden als in denjenigen, welche sich im Brande und in der Abkühlung befinden. Während der eigentlichen Brenndauer gelangt das Brennobjekt im Ringofen (und ebenso im Kanalofen) successive in eine mehr und mehr sauerstoffreiche Atmosphäre, bis schliesslich bei Vollendung des Brandes und Beginn des Abkühlens die die Brennobjekte umgebende Atmosphäre nur unverzehrten Sauerstoff enthält und daher im höchsten Grade oxydirend auf die noch glühenden Brennobjekte einwirken muss. — Bei den periodischen Brennöfen dagegen findet die erste Abkühlung der eben fertig gebrannten Waare in einer Umgebung von brennbaren Gasen statt, die wegen Mangels an Sauerstoff nicht verbrennen können, dafür aber aus der

1) Ein in die Augen springendes Beispiel hierfür ist das Blaudämpfen der holländischen Dachziegel durch Füllen der Schürgassen des geschlossenen Ofens bei Vollendung des Brandes, d. h. unmittelbar vor dem Verschmieren der Feuerthüren, mit Erlenreisig etc.

Oberfläche der Brennobjekte den dort etwa vorhandenen Sauerstoff begierig absorbiren, d. h. eine reducirende Wirkung ausüben.

Des Verf.'s Vorschlag geht nun dahin, den Ringofen mit einer solchen Feuerung zu versehen, dass das Feuer in demselben gegen das Ende des Brennprocesses ebenfalls ein reducirendes ist und die erste Abkühlung der Brennobjekte nach eben vollendetem Brande gleichfalls in einer Umgebung von brennbaren Gasen, also in einer reducirend wirkenden Atmosphäre geschehe; dieser Zweck liesse sich vielleicht durch Anwendung der Gasfeuerung, d. h. durch Befeuerung des Ofens mit Generatorgasen in der nachstehend angedeuteten Weise erreichen.

Man führe das Generatorgas durch die in der Abkühlung begriffenen Steine im ganzen Querschnitt des Brennkanals dem Feuer zu, also von dort, wo bisher die atmosphärische Luft zutrat, während man letzterer von hier den Zutritt abschneide, z. B. durch einen an einer geeigneten Stelle zwischen die fertig gebrannte Waare einzuschiebenden Schieber oder durch eine sich quer über den Brennkanal erstreckende Sandschüttung etc.[1]). Die zur Verbrennung des Generatorgases nöthige Luft führe man dagegen erst dort in den Brennkanal ein, wo die Verbrennung des Gases stattfinden soll, also jedesmal dort wo bisher das Brennmaterial eingeworfen wird; die Zulassung der atmosphärischen Luft könnte z. B. durch die Heizlöcher im Ofengewölbe stattfinden, indem man die Deckel derselben dort, wo der Brennprocess stattfinden soll abnimmt, und behufs gleichmässiger Vertheilung der Luft in allen Höhen des Brennkanals durchlöcherte Röhren aus gebranntem Thon durch die Heizlöcher in die darunter befindlichen Schächte hinabsenkt. Damit das Generatorgas keinen Theer und andere Unreinigkeiten an der gebrannten Waare absetze, durch welche es hindurchpassirt, führe man dasselbe an einer solchen Stelle in den Brennkanal ein, wo die Waare noch mindestens ebenso warm ist als jenes beim Verlassen des Generators. Das Gas bewegt sich langsam durch die heisse Waare und passirt auf dem Wege vom Eintritt in den Brennkanal bis zum Feuer successive durch immer heissere Brennobjekte und wird sich dadurch schliesslich bis zur Glühhitze erhitzen und sich daher bei der Berührung mit atmosphärischer Luft sofort entzünden. Da letztere in mehreren Zwischenräumen, d. h. an mehreren Stellen hintereinander gleichzeitig zuzulassen wäre, so wird schliesslich das gesammte Generatorgas zur Verbrennung kommen können; dort aber, wo dasselbe zuerst mit atmosphärischer Luft in Berührung kommt, d. h. dort wo die Brennobjekte sich in der letzten Periode des Brandes befinden, muss offenbar stets ein Mangel an atmosphärischer Luft resp. Sauerstoff, also ein Ueberschuss an Brenngasen herrschen, mit andern

1) Die Redaktion des Notizblattes bemerkt hierzu, dass die Abhaltung der atmosphärischen Luft, selbst bei Anbringung von Schiebern oder durchbrochenen Scheidewänden mit Sandverschluss, wie sie der am 27. Mai 1858 patentirte Ringofen mit beweglichem Oberbau hat, sehr schwierig sein und die Gefahr von Explosionen oder doch des vorzeitigen Anbrennens der Generatorgase schwer zu beseitigen sein würde.

Worten, ein reducirendes Feuer. Ebenso wird auch die erste Zeit des Abkühlens der fertiggebrannten Waare in einer reducirend wirkenden Umgebung, nämlich in Generatorgasen stattfinden. Die Einführung des Generatorgases in den Brennkanal kann ebenfalls durch die Heizlöcher geschehen; die Generatoren würden unmittelbar neben oder oben auf den Ringofen zu setzen sein und der bei vielen Ringöfen bestehende obere Schmauchkanal könnte als Gaskanal dienen; derselbe würde dort, wo das Gas in den Brennkanal eintreten soll, durch Ueberführungsrohre, wie sie bisher zur Ueberführung heisser Luft dienen, mit den geöffneten Heizlöchern in Verbindung zu setzen sein. — In einem längeren Artikel, der einen wichtigen Beitrag zur keramischen Praxis bildet, beleuchtet H. Seger[1]) die Stellung des Ringofens in der Thonwaarenindustrie. A. Eckhart[2]) gab eine kritische Schilderung der verschiedenen Construktionen des Ringofens.

Ueber den continuirlichen Kanalofen von Bock[3]) äussert sich R. Mensing[4]) (Besitzer der Fabrik von Fikentscher in Zwickau) auf Grund seiner Beobachtungen und Erfahrungen in nachstehender Weise[5]). Taucht ein neues Ofensystem auf, so ist es zunächst unerlässlich, dasselbe aus verschiedenen Gesichtspunkten zu betrachten, um sich klar zu machen, welche Vortheile man erwarten kann, und handelt es sich dabei namentlich um vier Punkte. *Zuerst* wird fast überall die Frage gestellt, wieviel kann gegen bestehende Einrichtungen an Brennmaterial gespart werden. Verf. hält es für zweifelhaft, ob es richtig ist, diese Frage in den Vordergrund zu stellen, denn nachdem durch den Ringofen in dieser Richtung so ausserordentlich viel geleistet worden ist, wäre es vielleicht richtiger, andere Vortheile mehr zu betonen. Aber auch beim Kanalofen wurde diese Frage von allen Seiten zuerst aufgeworfen und theilweise bis 50 Proc. Brennmaterialersparniss gegenüber dem Ringofen in Aussicht gestellt. Um zu sehen, wie wenig man zu solchen Hoffnungen berechtigt war, braucht man sich nur den Brennprozess im Kanalofen zu vergegenwärtigen. Solange man denselben in gleicher Weise wie den Ringofen durch Einstreuen von Brennmaterial feuert, kann man ihn als ein gerade gelegtes Stück Ringofen betrachten. Vorwärmung der Verbrennungsluft, unmittelbarste Einwirkung der erzeugten Hitze auf die zu brennenden Waaren, Ausnutzung der Flamme

---

1) H. Seger, Thonindustrie-Zeit. 1877 Nr. 2 p. 12; 3 p. 21; 4 p. 28; 5 p. 36; 6 p. 45; 8 p. 60; 9 p. 68.

2) A. Eckhart, Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1877 Nr. 17 p. 131; 18 p. 140; 20 p. 155; 21 p. 161.

3) Vergl. Jahresbericht 1875 p. 734; 1876 p. 675.

4) R. Mensing, Thonindustrie-Zeit. 1877 Nr. 11 p. 83.

5) Das Princip des Kanalofens von Bock besteht darin, dass die zu brennenden Ziegel u. dergl. auf Rollwagen den abziehenden Feuergasen entgegen bis an die Feuerstelle geführt, dort gar gebrannt werden und im weiteren Durchfahren des Kanals ihre Wärme an die ihnen entgegenströmende Verbrennungsluft abgeben. Vergl. auch R. Ferrini, Technologie der Wärme, Jena 1878 p. 306.

findet ganz in derselben Weise statt, und besteht beim Feuern der einzige Unterschied darin, dass man beim Ringofen auf bestimmte Schürlöcher angewiesen ist, beim Kanalofen überall einstreuen kann. Es ist aber kaum anzunehmen, dass hierdurch eine wesentliche Ersparniss erzielt werden wird. Ist also hiernach die Wirkung des Feuers bei beiden Ofensystemen wesentlich dieselbe, so ist andererseits allerdings anzunehmen, dass beim Ringofen ein grösserer Wärmeverlust dadurch stattfindet, dass die Ofenwände auf der inneren Seite bei jedem Umbrand ziemlich bis zur Temperatur der zu brennenden Waaren erhitzt werden und wieder abkühlen, während beim Kanalofen der Theil, wo gefeuert wird, nur einmal erwärmt wird und nicht wieder abkühlt. Die hierdurch herbeigeführte Brennmaterialersparniss ist aber jedenfalls überschätzt worden, denn, wenn auch das Feuer immer auf derselben Stelle bleibt, findet doch eine Ausstrahlung durch die Mauer statt, welche niemals durch Isolirschichten ganz aufgehoben werden kann. Diese Ausstrahlung wirkt beim Kanalofen um so schädlicher, als das Verhältniss der ausstrahlenden Umfassungsmauer zum Inhalt des Ofens bei demselben grösser ist, weil für ihn bei derselben Leistung ein kleinerer Querschnitt als beim Ringofen angewendet werden kann und muss. Was die Sohle anbelangt, so ist es ein Irrthum, anzunehmen, dass sie vor Abkühlung durch den unteren Luftkanal, welcher isolirend wirken soll, geschützt sei. Isoliren kann eine Luftschicht nur, wenn sie vollständig abgeschlossen ist, aber wenn in einem solchen Kanal ein beständiger Luftzug erhalten wird, so ist die Abkühlung der Sohle wahrscheinlich mindestens ebenso gross, als wenn die Ofensohle mit dem Erdboden in inniger Verbindung steht. Nach Alledem konnte voraussichtlich mit dem Kanalofen nicht wesentlich an Brennmaterial gespart werden, man war aber wohl berechtigt anzunehmen, dass er auch auf keinen Fall wesentlich mehr Brennmaterial bedürfen würde als der Ringofen.

Der *zweite* Punkt ist die Leistungsfähigkeit im Verhältniss zum Anlagekapital. Nach der vorstehenden Auseinandersetzung wäre wohl anzunehmen, dass der Kanalofen für gleiche Leistung auch denselben Querschnitt wie der Ringofen haben müsste. Das ist aber in der That nicht der Fall, und es mag das zweierlei Ursachen zuzuschreiben sein. Erstens kommen die Steine in kleinen Portionen in den Ofen, und scheint das einen sehr günstigen Einfluss zu üben. Der zweite und hauptsächlichste Grund ist aber der, dass man dem im Feuer stehenden Theile des Ofens eine grössere Ausdehnung gibt. Am abkühlenden Theil kann in der Länge abgebrochen werden, denn es schadet den meisten Steinen nichts, wenn sie heiss aus dem Ofen kommen. Im Ringofen ist man nur nicht im Stande, sie mit etwas höherer Temperatur herauszunehmen, dagegen kann man aus dem Kanalofen einen Wagen ziemlich warm herausschieben und kühlen dann die Steine leicht ab, um bequem abgesetzt zu werden. Es wird also der eigentliche Bau des Kanalofens selbst theils wegen seiner Einfachheit, theils weil er nur

einen Theil des Ringofens darstellt, theils weil er bei derselben Leistung mit kleinerem Querschnitt ausgeführt werden kann, sich wesentlich billiger stellen. Diese Ersparniss wird aber wieder ausgeglichen durch den Aufwand für Brennwagen, Schiebvorrichtungen und Schienen.

Als *dritter* Faktor würde der Betriebsaufwand in Frage zu ziehen sein, d. h. die Arbeitslöhne für Ein- und Aussetzen, sowie für das Brennen selbst. Das Letztere kann, da es auf dieselbe Weise geschieht, gegen den Ringofen kaum eine Ersparniss geben, da der geringfügige Umstand, dass die Kohlen auf dem Ofen nur an derselben Stelle gebraucht werden, keinen nennenswerthen Unterschied machen kann. Einen Mehraufwand erfordert das Schieben des Wagenzuges, da eine entsprechende Arbeit bei anderen Oefen nicht vorkommt. Dagegen ist das Ein- und Aussetzen der Steine wesentlich erleichtert, da es nicht in dem heissen Ofen geschieht. Ueberhaupt ist gar nicht mehr von einem Einsetzen die Rede, sondern nur von Aufstellen der Steine auf die Brennwagen in bequemster Weise. Freilich wird sich diese Arbeitserleichterung nicht gleich als eine grosse Ersparniss geltend machen, denn die Leute sind an die Wärme bei dieser Arbeit gewöhnt und unterziehen sich lieber dieser Unbequemlichkeit, als dass sie mit einem geringeren Verdienst sich zufrieden geben. Aber doch wird der Vortheil sich bald dadurch zeigen, dass man geringere Arbeitskräfte zu dieser Arbeit verwenden kann.

Endlich würde es sich um die Frage nach der Qualität der gebrannten Waare handeln. Auch bei Beantwortung dieser Frage konnte man wohl von der Voraussetzung ausgehen, dass bei der gleichen Brennmethode auch die Qualität nicht wesentlich anders als im Ringofen weder nach der einen noch nach der andern Seite hin ausfallen würde.

Wenn nun nach Alledem ein bedeutender Vortheil gegen den Ringofen sich voraussichtlich nicht annehmen liess, so entschloss man sich in Zwickau doch zum Kanalofen, weil sich dieser den dortigen Verhältnissen besser anzupassen schien, und man wohl erwarten konnte, in jeder anderen Beziehung mindestens ebenso gute Resultate als mit dem Ringofen zu erzielen. Es steht nämlich dort die Ziegelei mit der gesammten Fabrik in innigem Zusammenhang. Dadurch hat die Ziegelfabrik ihren Charakter der Periodicität verloren und ist zur gleichmässig fortlaufenden Fabrikation geworden. Namentlich wird mit der Ziegelmaschine das ganze Jahr hindurch gearbeitet und die Steine in Trockenkammern künstlich getrocknet. Da nun der neue Ofen nur in einiger Entfernung von diesen Kammern erbaut werden konnte, und hiernach die Zufuhr der trockenen Steine zum Ofen immer nur von einer Seite stattfinden musste, erschien der Kanalofen von wesentlichem Vortheil, weil das Aufsetzen der Steine auf die Brennwagen stets auf derselben Stelle stattfinden kann. Ebenso liess sich das Absetzen der gebrannten Steine sehr bequem mit dem Verladen auf dem Bahngleis verbinden.

Der Ofen wurde im Wesentlichen ganz nach dem Bock'schen

System gebaut, nur wich man in den Detail-Construktionen vielfach von Bock ab und ging auf etwas andere Dimensionen über, als sie Bock bis dahin angewendet hatte. Der eigentliche Brennraum ist 1,5 Meter im Lichten breit, 1,25 in der Mitte hoch und der ganze Kanal 55 Meter lang. Der Theil des Ofens, welcher befeuert wird, ist innen ganz mit Chamotteziegeln gemauert. Die Schiebevorrichtung besteht aus einer liegenden hydraulischen Presse. Der Ofen wurde Anfang Juli 1875 angefeuert und ist seit dieser Zeit mit nur zwei ganz kurzen Unterbrechungen continuirlich im Betrieb. Die eine Unterbrechung fand statt, um den Ofen, welcher anfänglich nur 45 Meter Länge hatte, um 10 Meter zu verlängern, die andere um die Feuerschlitze etwas zu verändern und zu verlegen. Es wurden in den 6 Monaten vom Juli bis Ende 1875 gegen 900,000 Steine, im vorigen Jahre vom 1. Januar bis Ende December 2,500,000 Steine gebrannt. Im ersten Jahre wurde durch Einstreuen gefeuert, und stellte sich hierbei der Brennmaterialaufwand ungefähr gleich dem in Ringöfen, welche mit demselben Material arbeiten. Seit Ende 1875 wurde ein Gasofen angelegt und der Kanalofen fast ausschliesslich mit Gas gefeuert. Es stellte sich dabei der Brennmaterialaufwand um reichlich 50 Proc. höher. Es ist aber trotzdem vorgezogen worden, diese Methode beizubehalten, weil es dadurch möglich wurde, eine grössere Anzahl harter Steine, d. h. wirklich gesinterte Klinker zu erhalten, welche für bestimmte Zwecke sehr gesucht sind und in allen Oefen mit dem dortigen Material Schwierigkeiten beim Brennen bereiten, und es wollte nicht gelingen, dieselben bei der Methode des Einstreuens zu erhalten.

Was die Reparaturen anbelangt, so zeigt sich schon jetzt, dass die meisten Eisentheile, wie Schienen, Sandrinnen u. dergl., wenn sie nur von Anfang an solid construirt sind, kaum einer Abnutzung unterworfen sein werden. Auch der Ofen selbst, den man freilich während des Betriebes nicht gründlich untersuchen kann, scheint intakt und verspricht sehr lange Dauer, wie das auch wohl nicht anders angenommen werden konnte. Die gusseisernen Brennwagen haben von vornherein immer leicht eine gewisse Spannung, und es ist nicht zu verwundern, dass fast bei jedem Wagen nach kurzer Zeit in der äusseren Rippe sich ein Sprung zeigte. Dieser Sprung wurde durch ein Stück Flacheisen mit einigen Nieten reparirt und seitdem hat sich nichts wieder an den Wagen gezeigt, was irgend zu einer Reparatur Veranlassung geben könnte. Wesentlich ist aber, dass die Rinnen voll Sand erhalten werden, weil sonst eine Erhitzung des Eisens stattfinden würde, welche das Eisen zerstören und zu Sprüngen Veranlassung geben könnte. Als Schiebevorrichtung hat sich die hydraulische Presse vorzüglich bewährt. Sie braucht wenig Kraft, da ein Mann in etwa 10 Minuten den Wagenzug ohne grosse Anstrengung um eine Wagenlänge fortschieben kann, und bis jetzt hat sich niemals weder irgend ein Anstand beim Betrieb, noch eine Veranlassung zu einer Reparatur gezeigt.

Fasst man nochmals alles zusammen, so ist anzunehmen, dass der

Kanalofen nicht vordringen wird, wo es sich um Produktion von Massen gewöhnlicher Steine handelt, dass er aber recht gut neben dem Ringofen bestehen und unter besonderen Verhältnissen mit Vortheil gegen ihn concurriren kann. Ein Moment, welches dem Kanalofen unter Umständen das Uebergewicht verschaffen kann, liegt darin, dass man bei der Ständigkeit des Feuers an einer bestimmten Stelle leichter Gasfeuerung anwenden kann als beim Ringofen. Mit Hülfe derselben ist man im Stande eine grössere Anzahl wirklich harter Klinker zu brennen, wenn man auf gleichmässige Färbung Verzicht leistet. Letztere ist wenigstens bei der jetzigen Construktion noch nicht erzielt worden, obgleich damit nicht ausgeschlossen ist, dass man auch das noch erreicht. Für solche Klinker gibt es aber oft schnell und gleich in grösserem Maasse auftretenden Bedarf, z. B. bei Festungsbauten, Brücken-, Bahn- und Uferbauten u. dergl. Um den Kanalofen ganz praktisch zu machen, solchen Bedarf zu decken, muss noch ein künstliches Trockensystem ausgebildet werden. Aber auch für ein solches ist der Kanalofen ganz besonders geeignet, da die Wärmequellen, welche zum Trocknen benutzt werden können, nicht wandern, sondern immer an derselben Stelle bleiben. Denkt man sich ein solches Trockensystem mit eisernen Wagen ausgebildet, so würde fast das ganze Anlagekapital der Ziegelei in beweglichen und transportablen Theilen bestehen, denn auch die Ziegelmaschine kann ja bekanntlich so eingerichtet werden, dass sie leicht aufstellbar ist. Es würde nur der einfache Brenn- und Trockenkanal stationär sein, und es könnte keine Schwierigkeit bilden, eine solche Ziegelei binnen vier Wochen an einem beliebigen Orte aufzustellen und in Betrieb zu bringen. Wenn der Kanalofen in dieser Richtung ausgebildet wird, so kann er für viele Fälle von unschätzbarem Werth sein.

R. Schneider[1]) beschreibt den Universal-Brennofen (ein continuirlicher Kanalofen mit Gasfeuerung für Ziegel, Thonwaaren, Kalk und Cement) nach dem Patent Siemens-Hesse, der „allen Anforderungen der Pyrotechnik" genügt. Nach der Meinung des Verf.'s sind die meisten mehr oder weniger verbreiteten Systeme, wie die von Hoffmann, P. Löff, Bührer-Stamel, Siemens, Steinmann, Mendheim, Bock etc., wenn auch zum Theil sehr vervollkommnet, doch noch mit einem Fehler behaftet, welcher bisher ganz unbeachtet geblieben zu sein scheint. Das Hauptmoment aller Systeme und aller Verbesserungen ist die billige Herstellung eines guten Fabrikates. Vor allem hat man gesucht, den Brennmaterialverbrauch auf ein Minimum zu reduciren. Alle zuletzt genannten Systeme arbeiten mit unterbrochenem oder doch wenigstens wandelndem Feuer. Es muss demnach viel Wärme resp. Brennmaterial aufgewendet werden, um ausser der zu brennenden Waare stets auch noch den ganzen Mauerkörper des Ofens von Neuem aufzuheizen. Hieraus resultirt die rasche

1) Richard Schneider, Sprechsaal 1877 Nr. 23 p. 164; 24 p. 172.

Abnutzung und Reparaturbedürftigkeit der meisten der aufgeführten Systeme. Um diesen Nachtheilen abzuhelfen und um eine grössere Brennmaterial-Ersparniss zu erreichen, haben die Patentinhaber einen Ofen construirt mit continuirlichem Betriebe und mit feststehendem Feuer. Um dies zu erreichen, blieb nichts übrig, als die zu brennende resp. gebrannte Waare fortzubewegen. Diese Idee ist wohl zuerst von Paul Borrie & Co. ausgeführt worden. Der von diesen construirte Ofen gerieth aber wegen seiner vielfachen Unvollkommenheiten bald wieder in Vergessenheit. Dann wurde dieselbe wieder aufgenommen von Siemens und in der Kupfer- und Messingwaaren-Industrie eingeführt und hat sich darin zum Theil bis auf den heutigen Tag erhalten. Speciell im Gebiete der Keramik brachte C. Bock diese Idee in seinem Kanalofen in anerkennungswerther Vervollkommnung zur praktischen Ausführung; doch auch diesem Ofen hängen noch vielfache Constructions-Unvollkommenheiten an. Bock schien das zu erreichende Ziel zu ahnen, konnte dasselbe aber nie vollkommen erreichen, da er sich nicht von der direkten Feuerung emancipirte.

Der in Rede stehende Universal-Brenn-Ofen mit Gasfeuerung besteht aus zwei von einander ganz abhängig gebauten, in sich selbst abgeschlossenen Theilen, das sind der Gaserzeuger und der eigentliche Brennofen mit dem Schornstein. Der oder die Gaserzeuger können, je nach dem zur Verwendung kommenden Brennmaterial, verschieden construirt, dicht neben dem Ofen oder auch, wenn lokale Verhältnisse dies wünschenswerth erscheinen lassen, in beliebiger Entfernung davon erbaut sein und stehen in dem einen wie anderen Falle durch einen Kanal mit dem Ofen in Verbindung. Die Gaserzeuger-Construktion, in sich so verschieden, übergeht der Verf., da sie bei vorliegendem Ofen nicht die Hauptsache bildet. Der Ofen besteht aus einem geradlinigen, mit 2 Seitenmauern und einem Stichbogengewölbe abgeschlossenen, tunnelähnlichen Kanal; dieser wird durch den fahrbaren Heerd in einen oberen, den Feuerkanal, und einen unteren, den Radkanal, getheilt. Den oberen könnte man noch, je nach den Stadien des Brennprocesses, in seiner Längsrichtung in einen Schmauch-, Brenn- und Kühlkanal eintheilen. An dem einen Ende, der Empfangsstation, wird die zu brennende Waare eingeführt; an dem anderen, der Entleerungsstation, die gebrannte Waare herausgenommen. Ueber oder seitlich von erstgenanntem Ende befindet sich ein genügend weiter, solid ausgeführter Schornstein. Die Seiten des langen Tunnels sind in sorgfältigst construirter Weise mit vorspringenden Pfeilern und mit in Bogenform eingemauerten Feldern ausgeführt und ausserdem noch vielfach kräftig verankert. An den beiden Seiten sind leichte Anbauten hergestellt, von denen der eine zugleich die dicht neben dem Ofen angeordneten Gaserzeuger nebst Kohlenvorrath überdeckt, während der andere gestattet, gegen ungünstige Witterung geschützt, den Brand auf den anderen zu beobachten und den Gaszustrom zu reguliren. An den beiden obengenannten Enden des Kanals schliessen sich noch Vorbauten

an, welche das Beladen und Einbringen resp. das Ausbringen und Entleeren der Wagen, gegen ungünstige Witterung geschützt, ermöglichen. Zur Abführung des so lästigen Schmauches ist ein besonderer Kanal angeordnet, dessen Construktion erlaubt, ganz nach Wunsch aus jedem einzelnen Theile des Schmauchraumes den Schmauch direkt nach dem Schornstein abzuführen. Die Wichtigkeit dieses Kanales ersieht man aus dem zu entfernenden Quantum Feuchtigkeit. Bei einer Wagenladung von 1500 Normal-Ziegeln beträgt dies laut angestellter Versuche im Durchschnitt 400 Liter Wasser.

In den Brennraum münden eine Reihe von Oeffnungen, durch welche das zum Brennen der Ziegel nöthige Quantum Gas eintritt. Zwischen diesen liegen eine Reihe ähnlicher Oeffnungen, durch welche zur besseren, vollkommeneren Verbrennung des Gases Luft und zwar hocherhitze Luft zugeführt wird. In dem, dem Brennraum zunächst liegenden Theile des Kühlraumes waren eine Anzahl regulirbarer Oeffnungen zu bemerken, durch welche vermittelst des Schornsteinzuges ein Theil der hocherhitzten Luft direkt abgesaugt werden konnte. Mit diesen Oeffnungen sollen 1 oder 2 geeignet construirte Dampfkessel verbunden und vermittelst oben genannter heisser Luft geheizt werden. Durch diese Idee, welche bei dem besichtigten Ofen in praktischer Weise in Ausführung begriffen war, ist man im Stande, ohne mehr Brennmaterial aufzuwenden, als überhaupt zum Brennen der Ziegel nothwendig ist, so viel Dampf zu erzielen, als zum Betriebe sämmtlicher Maschinen der Ziegelei nöthig sein wird. Es erwächst hieraus eine namhafte Ersparniss für den Ziegeleibesitzer, da derselbe nicht nur kein Brennmaterial für den Kessel mehr braucht, sondern auch die ganz besonders angelegte und überwachte Kesselhausanlage mit Heizen etc. erspart. Folgende Zahlen sollen nach dem Verf. die Ersparniss an Anlagekapital und Unterhaltungskosten näher darlegen. Man nehme an ein Etablissement zur Fabrikation von Kunst- und gewöhnlichen Steinsorten, für Sommer- und Winterbetrieb eingerichtet, mit einer Leistungsfähigkeit von 40 Mille Mauersteinen pro 24 Stunden. Das Erdlager befinde sich in einer Entfernung von ca. 2000 bis 2500 M. von dem Fabrikationsplatze. Wenn nun auch im günstigsten Falle das Rohmaterial auf Schienen herbeigeschafft wird, so sind immerhin 12 Pferde und 12 Geschirrführer nöthig. Nimmt man die Unterhaltung der ersteren nur mit 3 Mark pro Tag und pro Kopf und die der letzteren ebenso mit 2 Mark an, so kostet an Lohn das Herbeischaffen des Rohmaterials $3 . 12 + 2 . 12 = 60$ Mark pro Tag. Zur Fabrikation von 40 Mille Ziegel mit Maschine müsste man eine Arbeitskraft von ca. 25 Pferdestärken zur Verfügung haben, welche zur Erzeugung des nöthigen Dampfes mindestens 50 Hektoliter Meuselwitzer Braunkohle erfordern würde und welche incl. Anfuhr einen Werth von 25 Mark repräsentiren. Der direkte tägliche Aufwand im Sommer excl. Zinsen, Verwaltungsspesen ist incl. 1 Heizer $60 + 25 + 3 = 88$ Mark pro Tag. Das ist für die Sommercampagne, zu 150 Tagen gerechnet,

13,200 Mark. Hierzu kommt ferner die Heizung der Trockenräume für ebenfalls 150tägigen Winterbetrieb bei nur ein Drittel obiger Produktion, d. s. 13,000 Steine pro Tag. Zur Erzeugung der zum Trocknen von genanntem Quantum nöthigen Wärme würde selbst bei den bewährtesten künstlichen Trockenanlagen immerhin ein Kohlenaufwand von 25 Hektoliter = 12,50 Mark erforderlich sein. Daher der tägliche Aufwand für den Winterbetrieb:

Anfuhr des Rohmateriales	Mark	20,00
Brennmaterial zur Dampferzeugung .	„	8,00
Kesselheizer	„	3,00
Brennmaterial für die Trockenanlage	„	12,50
Summa pro Tag	Mark	43,50

mithin für den Winterbetrieb 43,50 . 150 = 6525,00 Mark, daher Sommer- und Winterbetrieb zusammen 13,200 + 6525 = 19,725 Mark. Ganz abgesehen von anderen Vortheilen würde nach dem Verf. die Ausführung obiger Idee, die überschüssig beim Abkühlen freiwerdende Hitze zum Heizen von Kesseln eine *direkte Ersparniss*

	für den Sommer:		für den Winter:
Kessel-Brennmaterial	25,00 Mark	do.	Mark 8,00
Heizer	3,00 „	„	„ 3,00
Heizung der Trockenvorrichtungen		„	„ 12,50
	in Summa 28,00 Mark		Mark 23,50

pro Tag ergeben. Bei 150tägigem Betrieb im Sommer und Winter repräsentirt dies ein Kapital von: 28 . 150 + 23,50 . 150 = 7725 M.

Die Stirnseiten des Ofens an der Empfangs- und Entleerungsstation sind mit je 1 ausbalancirten Eisenschieber geschlossen; durch wenige Handgriffe wird ein luftdichter Abschluss hergestellt oder gelöst. Das bei anderen Systemen und Oefen so lästige Verschmieren mit Lehm kommt dabei ganz in Wegfall. Die Verschlüsse sind derart hergestellt, dass die kalte Luft an der Empfangsstation unter dem fahrbaren Herde im Radkanal eintritt und unter sämmtlichen Wagen das Eisenwerk derselben abkühlend hingeht. Am anderen Ende des Ofens, an der Entleerungsstation, dann in den oberen, den sogenannten Feuerkanal hinaufgeht und diesen seiner ganzen Länge nach passirend in den Schornstein abzieht.

Ist der Ofen im Betriebe, so kühlt die Luft die Wagen und dann die gebrannten Waaren ab, sich selbst daran erwärmend, ist dann als hocherhitzte Luft von ausgezeichneter Wirkung beim Verbrennen des Gases und dient zum Heizen von Kesseln etc. Die Verbrennungsprodukte erwärmen und trocknen die im Schmauchraume stehenden Waaren und ziehen abgekühlt und mit Feuchtigkeit gesättigt in dem Schornsteine ab. Die Waare bewegt sich von der Empfangs- nach der Entleerungsstation, die Luft von dieser nach jener. Der Ofen bildet somit einen Gegenstromapparat und gewährt als solcher die vollkommenste und rationellste Wärme-Ausnutzung. Da das Feuer an ein und derselben Stelle fest stehen bleibt, der Strom der Luft, wie der

Waare, aber ein continuirlicher ist, so muss bei gleichgrosser Gaszuführung an jedem Punkte des Ofens stets dieselbe Temperatur vorhanden sein und zwar von der Entleerungsstation bis zum Brennraum zunehmend, hier ihren höchsten Grad erreichend und dann wieder bis zur Empfangsstation gleichmässig abnehmend. Ist der Mauerkörper einmal ausgetrocknet, so wird die Temperatur während der ganzen Campagne eine constante bleiben und jene obenerwähnte Brennmaterial-Ersparniss, geringe Abnützung und Reparaturlosigkeit fänden somit ihre einfache logische Begründung. Der fahrbare Heerd, auf welchem die Waare steht, wird aus einer Reihe 4räderiger Wagen hergestellt, welche mit einander verkuppelt ein Ganzes bilden. Dieser Heerd bewegt sich auf Schienen, welche aber nicht horizontal, sondern etwas geneigt zu liegen schienen. Die Wagen selbst waren höchst solid und vollständig abweichend von den bisher für ähnliche Zwecke verwendeten Wagen construirt, so dass es nicht möglich ist, dass sie sich in der Längs- oder Querrichtung verziehen oder werfen können und dadurch unbrauchbar werden; da sie ausserdem noch in höchst praktischer Weise gegen die direkte Einwirkung der Hitze von oben geschützt sind, so scheinen sie unverwüstlich zu sein. Wie der Verf. erfuhr, sind nach $^3/_4$jährigem, ununterbrochenem und zum Theil sehr forcirtem Betriebe auch nicht die geringsten Reparaturen an denselben nöthig gewesen. Als eine Hauptbedingung für die gute Leistungsfähigkeit dieses und ähnlicher Systeme erscheint dem Verf. ein anstandsloses Functioniren der Dichtungen an den Längsseiten, wie zwischen den Wagen. Nach dem Verf. sei dies einer der schwächsten Punkte des verwandten Bock'schen Systemes und gerade in dieser Hauptbedingung wäre das neue System Siemens-Hesse dem ebengenannten überlegen.

Die erste anfangs erwähnte Construktion der Franzosen besass keine derartige Dichtung. Die ältere Siemens'sche, bei Messingglüh-Oefen, und die Bock'sche Construktion hatten nur eine derartige. Nach den Resultaten bei dem älteren Siemens'schen Ofen war auch dem Bock'schen Ofen in dieser Beziehung kein günstiges Prognostikon zu stellen, was nach dem Verf. auch in der Praxis sich bestätigt hat. Sobald diese Dichtungen nicht stets in Ordnung sind, so wird die Wirksamkeit des ganzen Ofens illusorisch. Bei dem verbesserten System Siemens-Hesse ist ein Undichtwerden und Versagen der Dichtung nicht wohl möglich. Dieselbe ist an den Längsseiten der Wagen zwischen diesen und den Seitenmauern eine doppelte, eine feststehende und eine bewegliche. Die Construktion dieser Dichtungen, welche zum Theil zwar, die bewegliche, bei jedem Wageneinschieben erneuert werden muss, ist derart, dass sie stets controlirt werden kann, was bei dem Bock'schen Ofen nicht möglich ist; die Querdichtung zwischen je 2 Wagen wird nicht durch ein einfaches stumpfes Zusammenstossen oder Uebereinanderfassen zweier Eisenplatten, wie bei den Bock'schen Wagen, sondern durch feuerfeste Steine, Sand, Asche oder sonst ein derartiges feuerbeständiges Material hergestellt, wird bei jedem Wagen-

Herausnehmen gelöst und muss vor jedem Wagen-Einschieben wieder erneuert werden. Viele Schwierigkeiten bereitete früher auch noch bei dem Bock'schen Ofen die leichte Fortbewegung des ganzen Wagenzuges. Auch hierbei scheinen die Patent-Inhaber einen guten praktischen Griff gethan zu haben, indem sie unter Zuhülfenahme der schiefen Ebene den Wagenzug mit den einfachsten Mechanismen, hydraulischen Presse oder Winde mit Vorgelege, leicht und sicher vorwärts bewegen, ohne besondere Arbeitskräfte dazu nöthig zu haben.

Unter der Voraussetzung, dass die Gaserzeuger im richtigen Gange und der Ofen vollkommen im Betrieb ist, gestaltet sich der Betrieb des Ofens folgendermaassen. Nach Ablauf einer bestimmten Zeit, bei dem beobachteten Ofen nach 1 Stunde, wird der Verschluss an der Entleerungsstation geöffnet, 1 Wagen entkuppelt und in die Vorhalle herausgeschoben, hierauf der Verschluss wieder hergestellt. Nachdem inzwischen der an der Empfangsstation einzuführende Wagen vollständig gekuppelt ist und die doppelte Seiten- wie Querdichtung ordnungsmässig mit Dichtungsmaterial versehen sind, wird an der Empfangsstation der Verschluss geöffnet und der beladene und angekuppelte Wagen mit dem gesammten Wagenzug soweit vorwärts geschoben, bis der Verschluss wieder hergestellt werden kann, während dieser Zeit ist die Waare, Ziegel, Dachsteine, Röhren etc., des herausgeschobenen Wagens vollkommen kalt geworden und kann dieser nun entleert, nach der Empfangsstation hingefahren und dort von Neuem beladen werden, worauf nach Verlauf einer bestimmten Zeit die Manipulation von Neuem beginnen kann. Jeder Wagen, der den Ofen passirt, trägt 1500 Normalziegel. 6—10 solche Wagen stehen gleichzeitig im Brennraume. In Folge der Construktion und Handhabung des Betriebes ist es möglich, jede Stunde einen Wagen herauszunehmen und einen neuen einzuführen. Es resultirt hieraus eine tägliche Produktion von 1500 . 24, d. s. 36,000 Steine, bei einem durchschnittlichen Brennmaterialverbrauch von 300 bis 350 Kilo Kohlen, d. s. M. 1,20—1,40, (50 Kilo zu M. 0,20 Pf., a. d. Verbrauchsstelle) für je 1000 Stück gut gebrannte Ziegel.

In Folge seiner Gestalt, geradlinig, nimmt der Ofen viel weniger Platz in Anspruch, als ein anderer bei gleicher Leistungsfähigkeit und gewährt eine viel rationellere Platz-Eintheilung und Ausnutzung auf der Ziegelei als ein anderer. Die Empfangsstation kann mitten in die Trockenschuppen gelegt werden, wodurch ein weiter Transport der zu brennenden Waare vermieden wird; nach dem früher Gesagten können besonders angelegte künstliche Trockenvorrichtungen ganz erspart werden. Die Entleerungsstation wird bei rationeller Anlage da zu finden sein, wo eine leichte bequeme Abfuhr der gebrannten Waare zu bewerkstelligen ist. Einen nicht zu unterschätzenden Vortheil bietet dieses System, d. i. die grosse Dehnbarkeit des Betriebes. Während man, sobald eine geringere Produktion eintreten soll, beim Bock'schen Ofen zum grösseren Theil vom Schürer abhängig ist, um sparsam zu

arbeiten, ist man dies im Siemens-Hesse-Ofen nicht. Dieser Ofen war im Stande, in aufeinander folgenden Zeiten eine tägliche Produktion von 36 Mille Steinen und eine solche von 6—9 Mille bei gleich günstigen Brennmaterial-Verhältnissen zu ergeben; aber nur in Folge der Gasfeuerung, deren gesammte Vortheile dem Ofen ausserdem zu Gute kommen; diese sind ja bekannt und nur kommen sie beim Siemens-Hesse-Ofen weit mehr zur Geltung, als beim Mendheim'schen. Ferner ist noch bemerkenswerth, dass bei dem Ofen keinerlei Blech- oder Thonschieber angewendet werden, wie bei einigen der Eingangs gen. Systeme, und damit auch alle derartigen Schiebern anhängende Unzuträglichkeiten von selbst in Wegfall kommen. Nach Mittheilungen, die der Verf. erhielt, sind die Anlagekosten verhältnissmässig gering und sollen 25 Proc. geringer sein, als die eines Ringofens, und 60 Proc. geringer, als die eines Kammerofens unter Voraussetzung gleicher Leistungsfähigkeit.

H. Siebert[1]) (in Berlin) beschrieb einen von ihm construirten Gaskanalofen zum Brennen von Ziegeln und Thonwaaren. G. Mendheim[2]) veröffentlichte unter der Ueberschrift „Vorstudien in Anwendung der Gasfeuerung für keramische Zwecke“ eine Abhandlung, in welcher er seine Erfahrungen auf dem Gebiete der Gasfeuerung darlegt.

Bei Gelegenheit der Einweihung des Neubaues der Nationalmanufaktur zu Sèvres[3]) hielt Salvetat die Festrede, in der eine überaus interessante Geschichte der berühmten Fabrik gegeben ist. (Für deutsche Herzen wohlthuend ist die Schilderung der Verdienste des deutschen Kronprinzen im Oktober 1870 um die Erhaltung und den Schutz der in der Fabrik aufgespeicherten Kunstschätze.) H. Wurtz[4]) beschrieb in einer längeren Abhandlung die Fabrikation des Porcellans in Japan. W. Schumacher[5]) verbreitete sich in einer ausführlichen und sehr interessanten Abhandlung über die Constitution des Porcellans, die sich zu einer auszüglichen Mittheilung nicht eignet.

Fr. Knapp[6]) theilt im Nachstehenden seine Wahrnehmungen in Bezug auf Fehler und Färbung des Porcellans im Feuer mit, die der Verf. früher in Nymphenburg zu sammeln Gelegenheit hatte. In der genannten Fabrik, welche der Verf. jahrelang als Betriebs-

---

1) H. Siebert, Thonindustrie-Zeit. 1877 Nr. 25 p. 195.

2) G. Mendheim, Notizblatt des deutschen Vereins etc. 1877 Heft 2 p. 143.

3) Bullet. de la soc. d'encouragement 1877 Janvier p. 1—18 (in Uebersetzung Notizblatt des deutschen Vereins für Fabrikation von Ziegeln etc. 1877 XIII Heft 1 p. 100).

4) H. Wurtz, Americ. Chemist 1876 VII Nr. 6 p. 218—231.

5) W. Schumacher, Sprechsaal 1877 Nr. 15 p. 105; 16 p. 112; 17 p. 119.

6) Fr. Knapp, Thonindustrie-Zeit. 1877 Nr. 21 p. 164; Industrie-Blätter 1877 Nr. 20 p. 178.

beamter vorstand, fabricirte man neben dem eigentlichen Porcellan zu Geschirren und Figuren noch feuerfeste Steine; die letzteren aus den Kapselscherben, und nur in dem Maasse, als diese von dem Porcellanbetriebe abfielen. Für beiderlei Gattungen von Waare dienten nur stehende 5schürige Oefen von 12 Fuss Weite, als Brennstoff Fichtenholz. Die Nymphenburger feuerfesten Steine, obwohl von sehr mittelmässigem feuerfesten, mit feinen Kalkschnüren durchzogenen und recht eisenschüssigen Thon von Abensberg an der Donau hergestellt, wie er zu Nymphenburg zu Kapseln verarbeitet zu werden pflegte, genossen einen auffallend hohen Ruf in der Umgegend. Man bezahlte das Hundert, bei dem allerdings sehr grossen Format ($6^1/_2$ k. das Stück durchschnittlich), mit 41,67 Mark, und zwar jederzeit gegen baar. Zwei Umstände gaben den Steinen den keineswegs imaginären, jeder Concurrenz spottenden Werth, nämlich: 1) die treffliche Chamotte aus abgängigen gepochten Kapselscherben mit Weglassung aller anderen Zusätze (Sand und dergl.) ausser frischem Thon; 2) der in der Anstalt übliche und unverbrüchlich eingehaltene Feuergrad beim Brennen. Der Brand geschah im Porcellanofen bei Holz, im unteren (Scharf-) Feuer, nicht etwa im Verglühraume; die Temperatur ging bis zur beginnenden Weissglut. Diesem letzteren Umstande verdankte die gargebrannte Waare ihre Haupteigenschaft, die Dichte, den festen Zusammenhang und die so gut wie abgeschlossene Schwindung. Die Steine waren hart und zäh, hellklingend, dem Hammer sehr widerstehend, nur schwer und mit Zeitverlust zu verhauen; sie schwanden niemals nach, weil sie keinem stärkeren Feuergrad mehr in der Anwendung begegneten, als sie bei ihrer Herstellung durchgemacht; sie hielten sich endlich ausgezeichnet in den Fällen, wo zerstörende Gase (Salzsäure) oder aufschliessende Flussmittel (Soda, Sulfat) neben der Hitze einwirkten, weil diese Agentien wegen der ungemein geringen Porosität nur sehr oberflächlich anzugreifen, in das Innere aber gar nicht einzudringen vermochten. Das äussere Ansehen war ein entsprechendes Leberbraun, dunkler, als fast alle concurrirenden Waaren, auf dem Bruche ein ebenfalls nicht unangenehmes röthliches Grau, etwa mit der Farbe der rohen Soda zu vergleichen. Die leberbraune äussere Schicht erschien auf dem Bruch ohne messbare Dicke und ist offenbar nur ein Produkt aus der Periode zwischen dem Schluss des Brandes und der Brandausnahme, d. i. der Verkühlung der glühenden Ofenbeschickung. Die Brenner pflegten die Gare des Brandes an gezogener Probe mit grosser Sicherheit nach dem Gehör aus dem Klang der Steine zu beurtheilen. Selbstverständlich muss die Probe zu dem Ende erst abgekühlt sein, denn der glühende Stein ist klanglos. Nach eingetretener Gare blieb die Klappe an der Gicht des Ofens sammt den fünf Schüren geöffnet, so dass ein scharfer Luftstrom durch Ofen und die glühende Beschickung ging, bis die Abkühlung die Ausnahme gestattete. Die Reaktion des Sauerstoffs der durchströmenden Luft auf die Oberfläche des eisenschüssigen Materials der feuerfesten

Steine ist es nur, woraus die leberbraune Farbe entsteht. Den Beweis liefern die nach wenigen Minuten schon erkaltenden, gezogenen Probesteine, denen das leberbraune Aeussere fehlt; ebenso bei der Beschickung alle Stellen, an denen die aufeinander geschichteten Steine sich drücken und für die Luft nicht zugänglich sind. Hier wie dort ist die Masse innen und aussen gleichförmig röthlichgrau.

Ganz so wie die feuerfesten Steine verhalten sich die Kapseln beim Porcellanbrande, sie sind äusserlich braun, innerlich grauröthlich. Nur bei dem, vermöge der Gestalt des Einsatzes, viel ungleicheren Feuer des Porcellanbrandes kommen sie an schwachbrennenden Stellen des Ofens durch und durch gelb bis braungelb vor.

Sehr verschieden gestaltet sich die Einwirkung des Feuers auf das Porcellan, wobei namentlich der Versatz mit Flussmittel und die Glasur entscheidenden Einfluss geltend machen. Zum Porcellan verwendet man in Nymphenburg die Kaoline von Hafnerzell bei Passau, ein Material von äusserst wechselnder Beschaffenheit in Ansehen, Farbe wie Verhalten. Sie gehen vom Blendendweissen bis ins Lehmgelbe, von derber ziemlich zusammenhängender Masse bis ins Mehlfeine; die meisten neigen zu Eisengehalt in lästigem Grade, manche sind schwarz punktirt durch kleine Blättchen chlorentwickelnden Manganoxyds; einige geben ohne Weiteres im Feuer Porcellan, andere brennen sich sandig, einige ganz weiss, andere gelb; einige werden von Schwefelsäure ganz und gar aufgeschlossen, die meisten nur sehr theilweise. Als Versatzmittel diente der schöne Quarz aus der Gegend von Bodenmais im Bayerischen Wald und als Flussmittel — es gab in Nymphenburg kein Feldspathporcellan — Kalk, und zwar Abfälle von weissem Marmor der Münchener Bildhauer-Werkstätten. Die Glasur war nur bis zur Schmelzbarkeit mit Kalk versetzte Porcellanmasse. Die aus den genannten Materialien zusammengesetzten Porcellane als glasirte Waare (nicht so das Biscuit) brennen sich schwierig „frisch", d. h. voll weiss; sie sind vielmehr sehr geneigt, im Brande die rauchgelbe Farbe anzunehmen. Zweierlei Erscheinungen kommen hierbei in Betracht. Sehr frühe, noch vor dem Fluss der Glasur gezogene Proben, etwa in dem Zeitpunkt, wo dieselbe nur etwas durch Sinterung zusammengebacken und noch ohne allen Spiegel erscheint — sind in der Regel in hohem Grade missfarbig, heller und dunkler braun, stellenweise semmel-, stellenweise honigkuchenfarbig. Ein Laie würde an der Möglichkeit verzweifeln, solche Stücke noch weiss zu brennen. Es sind offenbar einzig empyreumatische Substanzen während des Vorfeuers in die poröse Glasurschicht abgelagert und eingebacken, die sich erst im Scharffeuer, bei gutem Gang, wieder weg brennen. Sie sind an sich kein Präjudiz für die Reinheit der Farbe der fertigen Waare. Geht dagegen das Feuer nicht frisch, wie bei feuchtem Holz und feuchtem Wetter zuweilen, so bleibt auch in der fertigen Waare ein leichter ins Braun stechender gelber Thon. Dieses definitive Gelbbraune der Waare rührt aber nicht mehr von den empyreumatischen Stoffen der

Flamme her, es fällt vielmehr mit dem Gelbfärben des Glases durch Kohle zusammen, wie dies in den Tafelglashütten üblich. Wie schon Pelouze in St. Gobain nachgewiesen, hat diese Färbung ihren Grund in dem Gehalt des Glases, namentlich des Tafel- und Spiegelglases, an Natriumsulfat, welches durch Kohle oder organische Substanzen in Schwefelnatrium verwandelt wird. In der That gelingt diese Färbung ungleich sicherer und schöner durch Schmelzen des Glassatzes mit Schwefel und Soda, oder mit Schwefelnatrium. Das Glas nimmt dann eine schöne, bis ins Orange gehende Bernsteinfarbe an. Die gelbe Färbung von Schwefelnatrium ist ziemlich beständig und weicht dem oxydirenden Einfluss der Flamme nur langsam und allmählich. Das Schwefelnatrium (bez. Kohle oder Rauch) färbt sehr intensiv, so dass schon geringe Beimengungen einen sehr wahrnehmbaren Farbenton hervorbringen. Das Nymphenburger Porcellan litt namentlich in der Zeit vor etwa 1858 sehr an dem Uebelstande des Gelbbrennens, insofern man damals Gyps statt weissen Marmors als Flussmittel gebrauchte. Indessen genügen auch schon kleine zufällige Beimischungen von Sulfaten zum Gelbbrennen bei nicht hinreichend frischem Feuer. Gelbe oder bräunliche Farben des Porcellans rühren niemals von Eisenoxyd her. Das Eisenoxyd färbt im Scharffeuer des Porcellanbrandes, überhaupt bei allen Hitzgraden über der höchsten Rothglut nur grau bis schwarzgrau. Die Ursache dieses Verhaltens ist durch die Beobachtungen von P. Ebell über das Verhalten verschiedener Metalloxyde klar gelegt. Die einzige stabile Verbindung des Eisens in jener hohen Temperaturlage ist das magnetische Oxyd Fe_3O_4; mit Eisenoxyd übersetzte Glassätze gaben, bei künstlich verlangsamter Erkaltung, reichliche Krystallisation von der Verbindung Fe_3O_4. Eben diese Verbindung, in der feinen Zertheilung im Porcellan, gibt mit der weissen Grundmasse grau.

Bei übermässig frisch gehendem Feuer, wo die Flamme mehr die Beschaffenheit der oxydirenden des Löthrohrs annimmt, — ein übrigens ungewöhnlicher Fall — kam es vor, dass das Nymphenburger Porcellan einen schmutzig hellvioletten Stich annahm. Diese Färbung hängt mit dem Mangangehalt der Passauer Kaoline zusammen und ist aber für den Praktiker nur wenig zu fürchten.

Noch viel seltener — in Nymphenburg wenigstens nur ein einziges Mal beobachtet — ist die tief glänzend schwarze Färbung des gargebrannten Porcellans, die immer nur an sehr vereinzelten Stellen des Einsatzes auftritt. Der eine Fall reichte übrigens hin, Bedingungen und Natur der Erscheinungen festzustellen. Sie kommt nur zu Stande, wenn das schon in der Gare stehende weissglühende Porcellan bei vollkommenem Fluss der Glasur von Rauch getroffen wird. Bei der grossen rauchverzehrenden Kraft des vollen Scharffeuers kann diese Bedingung in der That kaum je sich erfüllen. Ihre Seltenheit ist daher sehr erklärlich, und sie verdankte ihre Möglichkeit bei dem vorliegenden Falle nur einer gegen den Schluss des Brandes eingetretenen ungewöhnlich

hoch gekommenen Anschuppung in der betreffenden Schüre bei gleichzeitig und unvorsichtig verstärktem Nachschüren. Diese eigenthümliche Färbung erstreckte sich nur auf zwei oder drei Kaffeebecher, deren Fuss mit einem gleichförmigen, tiefen, fast diamantglänzenden Schwarz überzogen war. Das Schwarz ist eine äusserst dünne, auf der Oberfläche der Glasur haftende Schicht, die sich mit Chromsäure leicht blank wegbeizen lässt und als Graphit verhält. Die Meinung älterer Schriftsteller über Porcellan, denen die Sache wohl bekannt war, als befinde sich das Schwarz unter der Glasur, ist eine durch den Glanz des Schwarz veranlasste Täuschung.

Zum Schluss erwähnt Verf. noch einen Brandfehler des Porcellans, der, überall und häufig vorkommend, dem Praktiker oft Verdruss macht. Dieser Fehler eignet ausschliesslich der sogenannten „*Platterie*", also den flachen Geschirren, während er den Hohlwaaren völlig fremd ist. Er besteht aus einem erbsen- bis bohnengrossen, glanzlosen, rauhen und beim Anfühlen mit den Fingern überaus leicht schmutzenden Flecke. Brongniart weiss in seinem Werke noch keine Erklärung darüber zu geben; doch kam man dem Sachverhalt durch die Beobachtung auf die Spur, dass der Fleck stets mit dem betreffenden Stück eine ähnliche Figur bildet; er ist in Tellern kreisrund, in Ovalgeschirren elliptisch. Bekanntlich brennen sich flache Waaren am schwierigsten; während bei einer Kanne das Feuer auf die stehende Fläche, den Bauch etc. angreift, bietet ihm die Flachwaare nur die hohe Kante, und die Gare, am Rande beginnend, schreitet allmählich von der Peripherie nach dem Centrum vor; in derselben Richtung und in demselben Zeitmaass auch das Glattfliessen der Glasur. Im Mittelpunkt des Geschirres, der überall am weitesten von der Kapselwand absteht, bleibt dann leicht ein vom Feuer unvollkommen erreichter Rest der strengsten Glasurbestandtheile als ungeschmolzene Haut in Gestalt jener Flecken stehen. Aus demselben Vorgange, dem Brennen über die Kante nach der Mitte, erklärt sich noch ein anderer bei den Tellern sehr gewöhnlicher Fehler, den Brongniart ebenfalls nicht zu begründen wusste. Es ist dies die Verwerfung des Bodens in der Art, dass eine ringförmige Zone über die Mitte und die äussere Region des Bodens sich emporhebt. In Folge des Garbrennens von Aussen nach der Mitte geschieht es nämlich, dass der Tellerrand zu einer Zeit zur vollen Schwindung gelangt, wo der Spiegel (Boden) kaum im Beginn steht; der Rand übt auf diese Weise gegen den Spiegel eine Stauchung, und dadurch die Auftreibung im Boden, wenn der letztere schon erweicht ist.

In einer weiteren Mittheilung nimmt Fr. Knapp[1]) die Gelegenheit wahr, sich über die schwarzen Punkte bei dem Porcellan[2]),

1) Fr. Knapp, Thonindustrie-Zeit. 1877 Nr. 40 p. 320.
2) A. Bünzli (in Eichwald) veröffentlichte unter der Ueberschrift: „Die Schwarzen im Porcellan" eine umfangreiche Arbeit über den Grund der beim Brennen des Porcellans auftretenden schwarzen Flecken, den er in der Anwendung einer stark reducirten Ofenatmosphäre sucht. Nach ihm verdichten sich

über deren Natur und Bildung er positive Erfahrungen zu machen in der Lage war, zu äussern. Bei seinem Eintritt in die Nymphenburger Porcellanmanufaktur waren die schwarzen Punkte die am meisten belästigende und auffallende Erscheinung im Bereich der Pathologie des Porcellans. Sie erschienen merkwürdiger Weise in der dortigen Anstalt von jeher und auch zu jener Zeit in regelmässigen Perioden. Das erste Auftreten kennzeichnete sich durch das Erscheinen von vereinzelten schwarzen, besonders winzigen Pünktchen und zwar auf allen Arten von Waaren, Platterie, Hohlwaare etc. ohne Unterschied. Die Pünktchen nahmen von Brand zu Brand an Intensität und Zahl regelmässig zu, bis die Waaren völlig damit übersäet aus dem Brande kamen, zu sehr empfindlichem Ausfall in der Sortirung. Von diesem Höhepunkt ab begann die Erscheinung in demselben Tempo allmälig abzunehmen, bis sie endlich wieder völlig verschwand. Nach wenigen Monaten tauchten sie wieder auf, und wiederholte sich der Vorgang genau in der beschriebenen Weise. Auch in der schlimmsten Zeit des Auftretens blieben stets einzelne Artikel völlig von schwarzen Punkten frei; aber diese waren dann stets durch Zufall sehr verspätet zum Brand gekommene Gegenstände, die auf Vorrath gestanden, also schon viel früher aus der Dreherei hervorgegangen, als die mit dem Uebel behafteten. Die schwarzen Punkte überschritten, wenn das Uebel auf dem Höhepunkt stand, doch niemals den Umfang eines Stecknadelkopfes, weitaus die meisten waren kleiner, von abnehmender Grösse bis zur Grenze der Wahrnehmbarkeit. Sie erschienen sehr gleichmässig vertheilt, nie gruppen- oder reihenweise vereinigt. Ihre Farbe ist von tief grauschwarz bis ganz schwarz; sie bilden an der Stelle, an der sie sich vorfinden, eine leichte Senkung in der Glasur und haben einen matteren Glanz als diese. Sie haften, wie man auf dem Bruch der damit befallenen Waare sehr gut sehen kann, weder einseitig im Scherben noch einseitig in der Glasur; sie beginnen vielmehr an der Oberfläche des Scherbens und reichen bis zu der Glasur. In der täuschenden Aehnlichkeit dieser Flecken mit der Verunreinigung der Waare durch Fliegen liegt vorzugsweise ihre Schädlichkeit.

Das Vorstehende ist der Inbegriff aller das Auftreten der „schwarzen Punkte" charakterisirenden Momente. Von den Ursachen der Erscheinung war in der Anstalt ausser einem einzigen, — allerdings sehr wichtigen Umstand nichts bekannt. Dieser wichtige Umstand betraf die Substanz der Flecke, das Personal der Fabrik schrieb sie nämlich allgemein und bestimmt der Einmischung von Eisentheilen zu. Vermuthlich beruhte diese Ansicht auf der Thatsache, dass nach-

---

Kohlenwasserstoffe in den Hohlräumen der Porcellanmasse und hinterlassen schwarze Flecke (vergl. Sprechsaal 1877 Nr. 7—10). Ein Oberdreher (vergl. Sprechsaal 1877 Nr. 12 p. 84) macht Bünzli auf das Ungereimte seiner Erklärung aufmerksam und erklärt, dass er die Entstehung der schwarzen Flecke — mit völligem Rechte, wie Fr. Knapp gezeigt — einer Verunreinigung der Masse durch Eisentheilchen zuschreibe. A. Thielemann (Sprechsaal 1877 Nr. 14 p. 98) äussert sich gegen den „Oberdreher" und plaidirt für Bünzli.

weisbar in die Masse gekommene Eisenstückchen Flecken von ganz derselben Farbe und derselben Erscheinung hervorbringen. Wie dem auch sei, die Ansicht war vollkommen richtig, denn die Punkte sind in der That nichts als kleine Partikeln einer Eisenverbindung nach Art der Frischschlacke. Ferner stand auch fest, wie sich aus der Vergleichung unglasirter Waare mit der glasirten ergab, dass das Uebel seinen Sitz in der Masse, nicht in der Glasur habe.

Alles Bekannte zusammengefasst, verdichtet sich die Frage über den Ursprung des Uebels folgerichtig zur Frage: Woher stammen die Flecken bildenden Eisenpartikel in der Masse? Erkundigungen bei dem Personal erwiesen sich, wie fast immer in diesen Dingen, als ein sehr unzuverlässiges Auskunftsmittel. Aufseher und Arbeiter sind zwar äusserst schätzbare Träger der werthvollsten Erfahrungen im regelmässigen Betrieb, aber ohne Urtheil über die Ausschreitungen desselben, theils weil sie an sich sehr schlechte Beobachter sind, theils wegen ihrer instinktiven Neigung, sich Erklärungen einzureden, die die Schuld von ihrer eignen Verantwortung auf die des Nachbars hinüber schieben. So lehnte der damalige Maschinist auf des Verf. Nachfrage die Vermuthung, ob nicht die gusseisernen Schuhe der Pochstempel die Quelle der schwarzen Punkte seien, — mit grösster Bestimmtheit ab. „Die Abnutzung der Pochstempel, „so meinte er, kommt von harten Kapselscherben; die schwarzen Punkte „aber von den Feilspänen, welche die Dreher beim Schärfen der Abdreheisen an dem Hemdärmel mit an die Scheibe nehmen.“ Das klang nicht gerade unwahrscheinlich, um so weniger als damals von dem Abdrehen der lederharten Waare mit dem schneidenden Geschirr umfassender Gebrauch gemacht wurde. Verf. schritt sofort zur experimentellen Prüfung der Auslegung des Maschinisten: einige Feilspäne von Schärfen der Dreheisen mit der Schlichtfeile am Schraubstock wurden gesammelt und getrennt von einander einzeln auf ein verglühtes Porcellanblättchen festgeklebt, das so vorgerichtete Porcellanblättchen glasirt und in den Brand gegeben. In der That zeigten sich an jeder den Feilspänen entsprechenden Stelle ein tief schwarzer Flecken, aber — trotz der verhältnissmässigen Kleinheit der Feilspäne — einer wie der andere von der Grösse einer starken Erbse. Von der Dreherei oder dem Schärfen der Dreheisen konnten mithin die schwarzen Punkte nicht herrühren; sie hätten erbsengrosse Flecken sein müssen. Ohnehin wäre von dieser Veranlassung aus die Periodicität der Flecken geradezu unbegreiflich gewesen. Der Verdacht wandte sich wieder zurück an die Pochstempel, und Verf. begann das vorräthige Material zu Porcellan mit dem Magneten auf Eisenspäne zu sondiren. Da der Porcellanmasse mit diesem Werkzeug, ihrer Consistenz wegen, nicht bequem beizukommen ist, so richtete sich des Verf.'s Untersuchung gegen die Glasur, um so mehr, als diese ja einen grösseren Betrag der harten, auf dem Pochwerk zerkleinerten Zusätze erhält (namentlich Quarz) und in diesem Verhältniss auch Eisenspäne in reichlicherer Menge darin zu erwarten waren. Trotz des sorgfältigsten Aufrührens der Glasurbottiche und Einsenkens des Magneten bis zum

Boden des Bottichs liess sich keine Spur von Eisenspänen auffinden, auch nicht bei den mehrfach in der Folge und mit jeder frischen Glasur wiederholten Versuchen. Anders und sehr positiver Art war das Ergebniss, als man endlich zu derjenigen Instanz überging, mit der man füglich hätte anfangen sollen, nämlich unmittelbar zu dem trockenen, gepochten Material. Eine Handvoll Quarzpochmehl oder Scherbenpochmehl (Porcellanscherben fanden damals viel Verwendung zur Masse und Glasur), über den Magneten laufend, bedeckte den Pol mit einem starken Bart von Pochschuhspänen. Die Quelle der schwarzen Flecke war somit unzweifelhaft festgestellt; die übrigen Erscheinungen ergeben sich daraus folgerichtig von selbst. Die Gusseisenspäne von den Pochschuhen sind an sich grob, bedeutend gröber als Schlichtfeilspäne; aber sie mussten mit dem gepochten Material noch durch die Massemühle, worin sie, zu den kleinsten subtilsten Flimmern zermahlen, erst hinreichend an Masse verloren, um Flecken von dem Umfang eines blossen Punktes zu bilden. Nicht minder erklärt sich die gleichmässige Zertheilung der Eisenpartikeln durch die Massemühle. Von den in höchst feiner Zertheilung in der Masse enthaltenen Eisenpartikeln bildeten diejenigen, die beim Drehen oder Formen an der Oberfläche zu liegen kamen, mit der Glasur in der Gare die schwarzen Punkte. Soviel lag handgreiflich zu Tage. Nur eine Erscheinung blieb immer noch vollkommen dunkel, unaufgeklärt und völlig räthselhaft — die Periodicität des Auftretens der schwarzen Punkte. Erst mit der Zeit, nach zwei Jahren, kam man auf die allerdings fern liegende und rein zufällige Ursache. Sie bestand in der Art der Aufbewahrung der vorräthigen Masse. Es galt nämlich als Betriebsregel, ausschliesslich gefaulte Masse zu verarbeiten; zu dem Ende blieben die von der Presse kommenden Massestücke auf hölzernen, mit Zinkblech beschlagenen Pritschen aufgestapelt 2—3 Monate im Keller liegen. Während dieser Lagerzeit griff die Fäulniss Platz. Bei diesem Einbringen auf Lager hatte sich nun eine fehlerhafte Behandlung eingeschlichen: man pflegte die Pritsche von unten nach oben mit horizontalen Masseschichten, eine über die andere, zu belegen, in einem pyramidalen Aufbau. Natürlicher, aber auch unverständiger Weise bildete so die jüngste Masse die Spitze, die ältere Masse die Basis der Pyramide, aber die Abgabe fand in umgekehrter Ordnung, von oben nach unten, von der Spitze zur Basis, statt. So kam es denn, dass die Dreherei in regelmässigen Perioden zu junge, noch nicht gefaulte, und dann wieder alte, durchgefaulte Masse zur Verarbeitung empfing. Diese Perioden entsprachen selbstverständlich dem Zeitraum, in welchem je die Beschickung einer Pritsche an Masse consumirt wurde; sie entsprachen aber auch den Perioden im Auftreten der schwarzen Punkte. Dies hängt wieder folgendermaassen zusammen. Die beim Faulen der Masse [1]) durch Reduktion von Sulfaten entstehenden Sulfüre verwandeln alles Eisen, namentlich auch die zarten Partikeln der Pochschuhspäne, in Schwefeleisen unter

1) Vergl. Jahresbericht 1857 p. 204.

schieferblauer Färbung der Masse. Das metallische Eisen ist damit, und zwar für alle Folge, eliminirt; denn beim Verarbeiten der gefaulten Masse und Schlagen bis in die Formung hinein oxydirt sich das Schwefeleisen sofort, während die Masse bleicht und das in der Masse bleibende Eisenoxyd entzieht sich nach dem Brande der Wahrnehmung oder wirkt höchstens als leichte Beeinträchtigung der rein weissen Farbe. So oft also eine neue Pritsche im Keller in Angriff genommen wurde, ging nichtgefaulte Masse mitEisenpartikeln im metallischen Zustande zur Dreherei; schwarze Flecke traten auf. Sobald ein Viertel oder Drittel der Pritsche consumirt war, folgte durchgefaulte Masse, frei von metallischem Eisen, in der Dreherei, die Flecken blieben aus. Nach der so gewonnenen, nach allen Seiten hin erschöpfenden Erkenntniss von den Ursachen des Uebels, bot die endliche Abstellung keine Schwierigkeit. Zunächst vertauschte man die Pochstempel mit Eisenschuhen für Porcellanmasse gegen solche, in denen Brocken von derbem Quarz eingefügt waren; sie dienten lediglich dazu, den zur Masse bestimmten abgeschreckten Quarz vorzubrechen, der dann einer Kollermühle zum Feinmachen übergeben wurde. Ferner trug man Sorge, die Aufspeicherung der Massenstücke so anzuordnen, dass die Stücke regelmässig nach der Altersfolge zur Consumtion kamen, also nicht mehr sprungweise.

Nach Einführung dieser Maassregel blieben die schwarzen Punkte aus. Nur einmal noch, gegen Ende des Jahres, tauchten sie wieder, aber in mässigerem Grade auf, zur grossen Satisfaktion der Maschinisten, der sich verletzt fühlte, weil die Schuld an dem ihm untergebenen Pochwerk haften geblieben. Eine Revision des gesammten Zerkleinerungsapparates ergab die erwähnte Kollermühle als den Ort, von dem die schwarzen Punkte diesmal ausgingen. Hinter den Läufern war nämlich ein kupferner Streicher angebracht. Durch die Nachlässigkeit eben des „Maschinisten“ hatte sich dieser Streicher bereits soweit abgenutzt, dass der eiserne Halter der Kupferklinge in Angriff mit dem Bodenstein gekommen, sich abschliff und so die Eisenpartikeln lieferte. Die schwarzen Flecken oder Punkte, so wie sie nach dem Glattbrande erscheinen, sind oben als eine frischschlackenartige Verbindung definirt. In dieser Beziehung ist daran zu erinnern, dass das Eisen bei Temperaturen von der Höhe des Porcellanscharffeuers stets als magnetisches Oxyd — die bei solchen Hitzgraden stabilste Sauerstoffverbindung — übergeht, welches in hohem Grade in glasigen Flüssen, hier Porcellan und Glasur, löslich ist.—

Angeregt durch vorstehende Mittheilung Knapp's äussert sich auch C. Sarnow[1]) (in Berlin) über schwarze Flecken im Porcellan. Die von ihm in der K. Porcellanmanufaktur in Berlin beobachtete Schwarzfärbung zeigte sich selten in grösserem Maassstabe in einer Ofenkammer; meistens waren nur vereinzelte Stücke davon betroffen, und zwar stets solche, welche einen besonders gesicherten Platz im

1) C. Sarnow, Thonindustrie-Zeit. 1877 Nr. 32 p. 256; im Auszuge Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1877 Nr. 31 p. 246.

Ofen erhalten hatten. Sie waren nie tiefschwarz gefärbt, sondern die Glasur hatte eine schmutzig-graue Farbe angenommen, und man glaubte eine Anzahl schwarzer, unter der Glasur liegender Pünktchen zu erkennen. Bei näherer Betrachtung fand sich jedoch, dass diese Pünktchen nicht in die Scherben eingedrungen waren, sondern sämmtlich in der Glasur lagen. Sie waren stets so klein, dass leider auf analytischem Wege ihre Natur nicht festzustellen war. Die Beobachtung aber, dass die Färbung nicht allein von den scheinbar ausgeschiedenen Pünktchen herrührt, sondern dass offenbar ein Theil des Farbstoffes von der Glasur gelöst war, dass ferner die Erscheinung des Schwarzfärbens nur auftrat, wenn der Kalk in Form von Gyps in die Glasur eingeführt war, nie, wenn an Stelle von Gyps Marmor verwendet wurde, liess zu der Vermuthung führen, dass die Schwarzfärbung nicht durch Kohle, sondern durch Schwefelcalcium hervorgerufen sei, welches ja bekanntlich Glasflüssen eine dunkle Färbung verleiht.

Um dies zu constatiren, wurden zunächst verschiedene Gläser aus geeigneten Mischungen von Kaolin, Feldspath, Quarz und Gyps in einer reducirenden Flamme des Porcellanofens zusammengeschmolzen. Sie wurden sämmtlich schwarz und gaben mit Salzsäure behandelt reichliche Mengen von Schwefelwasserstoff von sich; beim längeren Stehen mit Salzsäure schieden sich beträchtliche Mengen von Schwefel aus. Feldspath und Gyps wurden ferner in grösserer Menge gemischt, die Mischung in zehn Theile getheilt und jeder dieser Theile einem von den anderen abweichenden, mehr oder weniger reducirenden Feuer ausgesetzt. Hierdurch gelang es, eine Anzahl verschiedengefärbter Gläser zu erhalten. Die Schmelze, welche einem möglichst oxydirenden Ofenfeuer ausgesetzt gewesen war, gab ein klares, gelblich gefärbtes Glas, welches aber mit Salzsäure behandelt, bereits eine geringe Menge von Schwefelwasserstoff ausgab. Bei mehr reducirender Flamme wurde die Farbe des Glases röthlich und bei weiterer Reduktion immer dunkler. Mit der dunkleren Farbe nahm auch der Gehalt an Schwefelmetallen zu, und die Schwefelwasserstoffentwickelung war am stärksten, als die Schmelze bei auffallendem Lichte bereits schwarz erschien, während bei durchfallendem Lichte an dünnen Schichten die rothe Farbe noch zu erkennen war. Bei weiterer Reduktion wurde das Glas tief schwarz und blasig und war nicht mehr durchscheinend; die Schwefelverbindungen waren jetzt aber durch Salzsäure nur zum Theil noch zu zersetzen. Diese Versuche zeigen schon zur Genüge, dass die dunkle und schliesslich schwarze Farbe des Glases in diesem Falle dem Schwefelgehalt zuzuschreiben ist. Um aber dennoch die färbende Wirkung des Schwefelcalciums näher zu studiren, wurde eine Mischung von Marmor und Feldspath gemacht und diese zur Hälfte mit Schwefelcalcium gemischt, dem Porcellanfeuer ausgesetzt. Wie erwartet, blieb die erstere Menge selbst im reducirenden Feuer weiss, während der mit Schwefelcalcium versetzte Theil tiefschwarz gefärbt wurde. Auch der Versuch, der auf der K. Porcellanmanufaktur gebräuchlichen Gypsglasur, welche ja nur verhältnissmässig wenig Gyps

enthält, die schwarze Färbung zu ertheilen, welche sie zu ungelegener Zeit mitunter angenommen hatte, ist angestellt und gelungen. Sämmtliche Versuche lassen keinen Zweifel, dass die beobachtete Schwarzfärbung nicht durch Ausscheidung von Kohle, sondern durch Reduktion von schwefelsauren Salzen zu Schwefelmetallen hervorgerufen ist. Dass es, um eine solche Färbung hervorzubringen, nicht gerade nöthig ist, schwefelsaure Salze in die Glasur einzuführen, sondern dass dieselbe auch auftreten kann, wenn das Brennmaterial sehr schwefelhaltig ist, oder wenn Gegenstände in dem Ofen gebrannt werden, welche schweflige Säure ausstossen, ist wol selbstredend. Ueber die Umstände, die so unwillkommene Reduktion der schwefelsauren Salze zu Schwefelmetallen herbeiführen, ist noch wenig bekannt. Ausser einer stark reducirenden Flamme scheint auch die Einwirkung von Wasserdämpfen hierbei eine grosse Rolle zu spielen; wenigstens ist die Graufärbung der Glasur stets nur bemerkt worden, wenn Wasserdämpfe aus dem Brennmaterial oder aus einer vorgelegten Steinkammer in den Ofen einströmten. Versuche, die Ursachen der Reduktion der Sulfate und die nachtheiligen Wirkungen der Wasserdämpfe auf das im Feuer stehende Porcellan kennen zu lernen, sind im Gange. —

Die Thonindustrie-Zeitung[1]) schildert einen Ofen zur Herstellung von Aescher für die Fayenceofenfabrikation (unter Aescher versteht man bekanntlich die gelbgrauerdige Masse, die man durch Oxydation eines Gemisches von Blei und Zinn erhält; durch Fritten derselben mit eisenfreiem Formsand und Kochsalz stellt man das weisse Email der Fayence- oder Porcellanöfen dar). Ueber die Missstände, die bei der Anwendung von Salz in der Fabrikation der ordinären Fayence mitunter eintreten, äussert sich L. Hagestolz[2]) in ausführlicher Abhandlung. Wir theilen daraus das Wesentliche mit. Die Masse zu ordinärem Fayence besteht bekanntlich aus einem eisenhaltigen Thon, schlechtweg Lehm, mit einem Kalkgehalt, der bis zu 25 Proc. des Ganzen gehen kann. Durch Zusammenmischen, d. h. Zusammenschlemmen von Lehmen verschiedener Fundorte, gibt man dem Mischungsprodukte denjenigen Sand-, Thon- und Kalkgehalt, welcher zur Erzielung einer glatten Glasur bei bestimmter Brenntemperatur verlangt wird. In den meisten Fällen ist die Massenbeschaffenheit so, dass dieselbe in der schwachen Rothglut sich hellklingend und schon zum Sintern geneigt brennt. Bei noch höherer Temperatur z. B. Weissglut schmilzt dieselbe zu einem Brei zusammen. Die Glasur wird hergestellt aus einer Mischung von Sand, Aescher oder Calcine (Mischung von Blei- und Zinnoxyd) und Kochsalz, und zwar wird diese Mischung noch meistentheils im Herde des Ofens, also am stärksten Feuerstelle, als Fritte eingeschmolzen. Der Ofen ist ein liegender Ofen, das Feuer offenes Holzfeuer, so dass die Flamme den ganzen Ofenquer-

---

1) Thonindustrie-Zeit. 1876 p. 2; Dingl. Journ. CCXXIII p. 288.

2) L. Hagestolz, Thonindustrie-Zeit. 1877 Nr. 19 p. 147; 20 p. 156.

schnitt durchströmt. An dem der Feuerung gegenüberliegenden Theil des Ofens (Kaminseite) befindet sich die zum Biscuitbrennen bestimmte rohe Waare, und erhält dieser Theil, obschon von der Feuerung am weitesten entfernt, durch die nach ihm hinführenden Feuerkanäle bedingt den höchsten Feuergrad des Ofens. Ein solcher Ofen frittet also am Ende des Herdes die Salzglasur, hinter dieser zu frittenden Glasur folgt das glasirte Biscuit und hinter diesem erst die rohe zum Biscuitbrennen bestimmte Waare. Bei regelrechtem Gang der Fabrikation, d. h. bei genügendem Vorbrennen des Biscuits, richtiger Glasurlage und vorsichtigem Brennen mit nicht zu stark reducirender Flamme und Nichtüberschreiten der angehenden Hellrothglut resultirt eine schneeweisse Waare, mit haarrisseloser, stark glänzender Glasur und lebhaften glanzvollen Farben. Urplötzlich aber zeigt oft ein geringer, oft der weitaus grösste Theil des Ofeninhalts ein ganz anderes Aussehen, völlig verschieden von dem im regelrechten Betrieb erlangten. Die Waare zeigt sich rauh, unansehnlich, die Farben sind zum grossen Theil verschwunden, oder sie sind entweder in einanderverlaufen oder mit schmutzigem Schimmer aus ihren Contouren ausgetreten. Die Glasur solcher Waare hat ganz das Aussehen, als sei sie zu schwer schmelzbar, an anderen Stellen jedoch, als sei sie zu leicht flüssig und sei in die Masse eingetreten. Die Ursache dieser Erscheinungen liegt *in der Einwirkung* der *Salzsäuredämpfe auf die Glasur.* Man vergegenwärtige sich hierbei, dass die Feuergase, ehe sie in den Ofen gelangen, die zu frittende Glasur überstreichen müssen und sich somit mit den aus der Zersetzung von Sand und Kochsalz bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wasserdampf entstehenden Salzsäuredämpfen beladen und so den ganzen Ofeninhalt ihrer zersetzenden Wirkung aussetzen. Gleichzeitig sind die Salzsäuredämpfe aber auch mit noch unzersetzten Kochsalzdämpfen gemischt, da bei der Frittetemperatur, ausgesprochner Rothglut, besonders bei Gegenwart von Wasserdampf das Kochsalz sich verflüchtigt.

Die zersetzenden Wirkungen der flüchtigen Salzsäure machen sich durch die Entführung der meisten Metalle, nach der Zerstörung der betreffenden Metalloxyde, als flüchtige Chloride fühlbar; in erster Reihe geht das Bleioxyd des Bleisilicats als Chlorblei weg, die Glasur verliert dadurch zum geringeren oder grösseren Theil ihren Fluss, d. h. das schmelzende Metalloxyd, und dieselbe erscheint hierdurch, wie oben bemerkt, rauh und glanzlos, da dann nur noch die schmelzenden Glasurmaterialien, Kieselsäure und Zinnsäure als weisse, Wasser ansaugende Masse auf der Oberfläche der Waare zurückbleiben. Von den zu den Farben verwandten Metalloxyden, die als Silicate angewendet werden (zum weitaus grössten Theil), verschwinden diejenigen vollständig, die sehr leichtflüchtige Chloride bilden, wie die Oxyde des Eisens, Mangan, Chrom, Kupfer, oder die betreffenden Farben erblassen bis zu fast völligem Verschwinden. Diejenigen Metalloxyde, die als solche, nicht als Silicate aufgetragen werden, wie die von Eisen, Mangan und Chrom, sind leichter zerstörbar als ihre Silicate oder wie die Metalloxyde, die

nur in Form von Silicaten als Farben zu verwenden sind. Am meisten Widerstand leisten den Salzsäuredämpfen die Oxyde des Kobalts und des Antimons; von diesen beiden das letztere am energischsten. Das Kobaltoxyd geht auch zum Theil zersetzt fort; bei der ungemein stark tingirenden Wirkung seines Silicats ist dieses theilweise Verschwinden jedoch weniger fühlbar, als bei den früher erwähnten Metallen. Unter allen Farben bleiben daher die Antimon- und Kobaltfarben (unter den letzteren ist die Smalte diejenige Kobaltverbindung, die durch Salzsäuredämpfe am schwierigsten zu zersetzen ist), intakt, und beschränken sich daher die in der Malerei der ordinären Fayence anzuwendenden Farben auf diese beiden und ihre Mischfarbe, Grün.

Werden die obenerwähnten leicht zersetzbaren Metalloxyde als Farben in einiger Dicke aufgetragen, so ist es mitunter möglich, dieselben trotz der Einwirkung der Säuredämpfe theilweise zu erhalten, unter dieser Vorsichtsmaassregel werden denn auch die Oxyde von Eisen, Mangan, Chrom und Kupfer als Fayencefarben verwendet. Dieselben müssen jedoch hierzu sehr ausgiebig sein, das heisst, die grösstmöglichste Qualität färbendes Oxyd und die geringste an Fluss enthalten. Häufig tritt hierbei die merkwürdige Erscheinung auf, dass ein und dieselbe Farbe aus verschiedenen Ofentheilen mit sehr verschiedenem Aussehen austritt; von einer Stelle kann sie völlig verschwinden, von der anderen dagegen normal erscheinen. Ihre relative Stelle im Ofen bezüglich der durchstreichenden zersetzenden Gase ist hierfür maassgebend. Es ist leicht begreiflich, dass an der Stelle, wo die Gase massenweise durchstreichen, die Farben verschwinden, dass dagegen an anderen Stellen, die in Folge des inneren Verbaus des Ofeneinsatzes von dem Gase nicht durchstrichen werden können, ganz dieselben Farben intensiv und glanzvoll scheinen. Ganz dieselben Unterschiede zeigt die Glasur; in den sehr exponirten Stellen tritt dieselbe matt, selbst rauh und zersetzt auf, an anderen dagegen glatt und glanzvoll.

Da die zur Fayencemalerei dienenden Farben am Ende des Heerdes, also bei der Glasur, gefrittet werden, so ist wegen der Nachbarschaft und Einwirkung der der Glasurmischung entströmenden Gase die grösste Vorsicht hierbei anzuwenden, und zwar Vorsicht in doppelter Hinsicht. Zuerst ist ein Schutz zu treffen, dass die Metalloxyde nicht schon während des Farbefrittens zerstört werden, dass man also als Resultat des Farbeschmelzens keine farblosen Farben erhält. Bei solchen Farbemischungen, die bedeckt werden können, ist das Bedecken das beste Mittel; diejenigen dagegen, die offen eingeschmolzen werden müssen, sind von allen Seiten abzuschliessen, am bequemsten durch aufrecht gestellte Ziegel, die dann die Gase abhalten. — Sodann sind diejenigen Oxyde, die sehr leicht flüchtige Chloride bilden, wie vor allem das Kupferoxyd von dieser Schmelzstelle ganz zu entfernen und bei der rohen Waare am Kaminende einzuschmelzen. Beachtet man diesen sehr wichtigen Punkt nicht, so belegt sich in Folge der Einwirkung der Kupferchloriddämpfe die sämmtliche im eigentlichen Ofenraum direkt hinter der Feuerung befindliche

Waare mit einem schmutzig gelbgrauen Schimmer auf der ganzen Oberfläche und erhält dadurch ein sehr hässliches Aussehen. Alle die im Vorhergehenden erwähnten Missstände, ob plötzlich aufgetreten, oder in geringem Maasse stets vorhanden, lassen sich unter gleichzeitiger Anwendung der dabei erwähnten Schutzmittel und Vorsichtsmaassregeln dadurch beseitigen, dass man mit möglichst trocknem Heizmaterial feuert, und dass man das Brennen selbst nicht übereilt.

Neben diesen *schädlichen Wirkungen der Glasurmischung* sind aber auch ihre *vortheilhaften* der näheren Besprechung werth. Diese letzteren überwiegen in ökonomischer und fabrikatorischer Hinsicht die ersteren bedeutend. Beide rühren von dem Gehalt der Glasurmischung an Kochsalz her und wird aus dieser Ursache das Kochsalz fürs Erste nicht so leicht aus der Fabrikation der ordinären Fayence verschwinden. In Folge der grossen Billigkeit der ordinären Fayencewaare ist es von vornherein geboten, möglichst billige Materialien zu deren Fabrikation zu verwenden. Zur Masse dient, wie Eingangs bemerkt, der rothbrennende gemeine Lehm; zur Glasur dient ein minder reiner Sand, den man noch möglichst leichtflüssig auswählt, um dafür an dem theuren Blei ersparen zu können. Dieser leichtflüssige unreine Sand (Quarz ist von vornherein wegen des theuren Preises aus der Glasur ausgeschlossen) brennt sich in der Glasurfrittehitze schmutzigroth und liefert gelblich bis gelbroth gefärbte Glasuren; die schmutzig gefärbte Glasur auf dem ziegelroth gebrannten Biscuit gibt trotz ihrer durch Zinnoxyd erzeugten Opacität eine Fayence von schmutzigem, gelblichen Aussehen. Nun ist aber die aus dem Ofen tretende Waare nicht gelb, sondern schneeweiss, und diese Erscheinung erklärt sich nur durch die Wirkung der Salzglasurmischung. Auf die im gewöhnlichen Feuer ob oxydirend oder wenig reducirend, sich ziegelroth brennende Fayencemasse haben die der frittenden Salzglasurmischung entströmende Salzsäure und die Kochsalzdämpfe eine Wirkung in dem Sinne, dass sie derselben das Eisenoxyd in Form von flüchtigem Eisenchlorid entnehmen und zum Kamin hinaus befördern; hierbei ist nur von der rohen als Biscuit zu brennenden Masse, d. h. roher Waare die Rede, und nicht von der schon gebrannten und glasirten, da auf letztere eine Einwirkung jener Dämpfe bis jetzt nicht nachgewiesen werden konnte, und dies aus dem Grunde, weil zur Zeit der beginnenden Reaktion der zu frittenden Glasurmischung die auf der Waare aufgetragene Glasur schon zur Schmelzung gelangt ist, eine Einwirkung durch die völlig geschmolzene Glasur hindurch auf den Scherben also nicht mehr stattfinden kann. Die Zersetzung des Eisenoxyds der zu Biscuit zu brennenden Waare ist leicht nachzuweisen. Vorerst zeigt ein jedes Stück, welches der den ganzen Ofeninhalt durchstreichenden Flamme ausgesetzt ist, an allen freien d. h. nicht unterstützten Punkten, ein nichts weniger als ziegelrothes, vielmehr gelbliches mit einem Stich ins Bräunliche gehendes Aussehen. An allen unterstützten resp. Berührungsstellen ist jedoch die ausgesprochene Ziegelfarbe vorhanden. Diese Erscheinung ist Ursache, weshalb das Aufschichten der zu brennenden rohen Waare, nicht wie bei den sonstigen

Branchen, durch einfaches Ineinanderschachteln resp. einfaches Aufeinanderstellen, sondern durch ein viel vollständigeres Trennen der einzelnen Stücke durch drei winzige Thonkügelchen geschieht. Man bezweckt dadurch, alle Theile der Waare möglichst vollständig den Ofengasen auszusetzen. Ein jedes Stück Biscuit zeigt also ein gelblich bräunliches Aussehen, welches durch diese drei winzigen Punkte unterbrochen ist. Der Scherbenbruch zeigt nach dem Verf. noch besser die Entführung des Eisens. Zerschlägt man einen aus roher Fayencemasse gebrannten Scherben, so findet man, dass zuweilen der mittlere Kern desselben ziegelroth, die an die Aussenflächen grenzenden Theile aber gelblich gefärbt sind; häufig aber findet man den ganzen Scherbenquerschnitt entfärbt und von gelblicher Farbe. Im ersten Falle ist die Einwirkung der zersetzenden Gase nicht bis zum Inneren gedrungen, im letzteren Falle aber haben dieselben alles darin enthaltene Eisenoxyd zerstört. Diejenige Biscuitwaare, die nicht den den ganzen Ofen durchströmenden Gasen ausgesetzt ist, bleibt unter allen Umständen ziegelroth gefärbt. Nebenbei bemerkt der Verf., dass die von Eisen befreiten Stellen des Biscuits eine viel grössere Absorptionsfähigkeit für Glasur zeigen, als die ziegelrothgefärbten, die also noch ihren Eisengehalt besitzen; aus der ersten ist das zu leicht sinternder Waare Veranlassung gebende Eisenoxyd verschwunden, die Masse ist dadurch poröser geblieben als bei der letzteren. Die hierdurch erlangte erhöhte Absorptionsfähigkeit des Scherbens ist von ganz eminenter Bedeutung für die ganze Fabrikation. Auf den Eisengehalt des rothbrennenden, zur Glasurmischung verwendeten Sandes haben die Salzdämpfe dieselbe Wirkung. Derselbe tritt blendend weiss in die Glasur als Kieselsäure ein, da bei der Frittetemperatur derselben das Eisenoxyd durch das Kochsalz zersetzt und als Eisenchlorid entführt wird. Es wird dies leicht klar durch das Aussehen des als Sandbett zur Fritte dienenden Sandes, der ganz derselbe ist, der zur Glasurmischung dient. Dieser Glasurbettsand wird ebenfalls schneeweiss und wird daher dieser in dem so vorgebleichten Zustand auch zur Mischung benutzt. Verwendet man ganz denselben Sand als Bettung einer nicht kochsalzhaltigen Glasurfritte, so erscheint er nach dem Brennen schmutzigroth; zur Glasur verwendet, liefert er eine schmutziggelbe Glasur. Aus dem Vorhergehenden ist es nun leicht ersichtlich, dass die bleichenden Wirkungen des Kochsalzes, sowol auf Masse als auch auf Glasur, nur im Sinne einer weisseren schöneren Waare auftreten; die schneeweisse opake Glasur auf der gelblichen Masse liefert in der That auch ein tadelloses Produkt. Bei Nichtanwendung von Kochsalz zur Glasurmischung müssen mithin zur Herstellung der Masse weiss brennende feine Thone und zur Glasurherstellung die reinsten weissesten Materialien verwendet werden, Uebelstände, die mit dem billigen Preis der ordinären Fayence nicht in Einklang zu bringen sind. Es macht sich daher die Ansicht Platz, dass aus rein ökonomischen Gründen die Beibehaltung des Kochsalzes zur Glasurmischung geboten scheint, und dass man bei dessen Beibehaltung die

öfters plötzlich eintretenden Fabrikationsübelstände mit in den Kauf nehmen muss, dabei darauf Bedacht nehmend, dieselben, wie früher bemerkt, durch trocknes Heizmaterial und langsames Brennen möglichst zu compensiren. Dadurch werde, nach der Mittheilung des Verf.'s die stürmische Entwicklung der zersetzenden Gase der Glasurmischung verhütet, die allein die Ursache der genannten Missstände sei. —

H. Seger[1]) theilt die Ergebnisse seiner Arbeiten über die Zusammensetzung brauner Erdglasuren mit. Bekanntlich macht die Steinzeugindustrie in vielen Gegenden einen umfassenden Gebrauch von leichtflüssigen Thonen, um solche als eine sehr haltbare und durchaus gesundheitsunschädliche, weil von giftigen Metallen freie, Glasur auf feuerfesteren Thonen zu verwenden. Es sind dies theils Materialien ockrigen oder mergeligen Charakters, theils eisenschüssige Lehme, welche, wenn nöthig, durch Schlemmen und Sieben von groben Verunreinigungen und Sand befreit werden und auf die zu glasirenden Gegenstände, welche sich im lederharten Zustande befinden, durch Eintauchen, Begiessen, Bepinseln aufgetragen werden. Es sind besonders hervorzuheben die Bunzlauer Geschirre, welche auf diese Weise mit einer sehr schönen, gelbbraunen, äusserst haltbaren Glasur versehen werden, ferner finden solche Erdglasuren Anwendung zur Glasirung von Wasser- und Canalisationsröhren, Gefässen für landwirthschaftliche Zwecke und chemische Fabriken und in untergeordnetem Maasse auch für Bauornamente. Die Anwendung von Erdglasuren setzt immer als Unterlage oder Scherben einen ziemlich feuerfesten Thon voraus, da die zum Flusse der Glasur erforderliche Temperatur beginnende oder völlige Weissglut, bedeutend höher ist, als für bleihaltige Glasuren. Zur Glasur geeignete Materialien sind durchaus nicht selten, indem eine grosse Anzahl von Ziegelerden, entweder direkt oder mit billigen Flussmitteln versetzt, sich für diesen Zweck verwenden lässt, indem man der aufgeschlemmten Glasur kalkhaltige Materialien (Kreide, Mergel) oder Lösungen von Potasche, Soda oder Kochsalz zumischt, oder aber das Fliessen der Glasur zu Ende des Brandes durch Einwerfen von Salz in den Ofenraum oder die Feuerungen befördert, wie dies namentlich vielfach bei der Röhrenfabrikation geschieht. Immerhin werden nicht durchweg derartige Zusätze, wie vorher angeführt, genügen, um eine brauchbare Glasur zu erzielen, indem sie wohl den Schmelzpunkt derselben herabsetzen, zugleich aber auch häufig die Farbe in einer nicht zulässigen Weise verändern und die meist gewünschte angenehme, gelbbraun undurchsichtige Glasurschicht in eine durchscheinende oder durchsichtige, schwarzgraue bis gelbgrüne, leicht rissig werdende verwandeln. Die als braune Glasuren verwendeten Erden sind eisen- und kalkhaltig; bei geringer Hitze nehmen sie eine rothe Farbe an, welche mit steigender Temperatur immer dunkler braun oder schwarzbraun wird. Bei der Erweichung bilden sie zuerst ein undurchsichtiges

1) H. Seger, Thonindustrie-Zeit. 1877 Nr. 42 p. 335.

schwarzes, weiterhin ein schwarzgrünes durchscheinendes obsidianartiges Glas, welches sich beim Erkalten in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre mit einem zarten gelbbraunen, bis siegellackrothen Häutchen, wahrscheinlich von ausgeschiedenem Eisenoxyd, überzieht. Die Schmelzbarkeit der Erdglasuren, ist, wie die der Gläser und Glasuren überhaupt, abhängig von dem Verhältniss der Flussmittel (Kalk, Magnesia, Alkalien, Eisenoxyde) zur Kieselsäure und Thonerde; die Färbung von dem Eisengehalt, vielleicht auch dem Verhältniss desselben zu den übrigen Flussmitteln, da es bekannt ist, dass die Glasur bei Zusatz von Flussmitteln leicht die Eigenschaft verliert, sich beim Erkalten mit der geschätzten braunen Haut zu überziehen, vielmehr undurchsichtig schwarz oder durchscheinend grünlich wird.

Um über die Zusammensetzung derartiger Glasuren Aufschluss zu erhalten, wurden drei zu diesem Zwecke vielfach benutzte geschlemmte Erden analysirt, und zwar: 1. Glasurerde von Naumburg a. Q., welche in der Lausitz und namentlich in Bunzlau vielfach zur Herstellung der bekannten braunen Küchengeschirre und Wasserleitungsröhren verwendet wird; 2. Glasurerde von Camenz i. S. ebenfalls für braune Küchengeschirre benutzt; 3. Glasur der Thonrohrfabrik in Dommitzsch a. Elbe. Die chemische Analyse dieser Glasurerden ergab folgende Zusammensetzung:

Glasur von:	Naumburg a. Q.	Camenz i. S.	Dommitzsch.
Kieselsäure	58,99 Proc.	64,49 Proc.	62,40 Proc.
Thonerde	11,73 „	14,35 „	15,51 „
Eisenoxyd	4,16 „	4,38 „	5,68 „
Kalkerde	7,47 „	4,13 „	4,36 „
Bittererde	1,83 „	1,53 „	1,13 „
Alkalien	4,83 „	3,69 „	3,62 „
Kohlensäure	6,19 „	3,12 „	2,88 „
chem. geb. Wasser und organ. Substanz	4,80 „	4,31 „	4,41 „

Die Untersuchung auf die näheren mineralischen Bestandtheile der Glasurerde durch die sogenannte rationelle Analyse, auf deren Wichtigkeit für die Kenntniss und Beurtheilung thoniger Materialien in dieser Zeitung mehrfach hingewiesen worden ist, ergab folgende Zusammensetzung:

Glasur von:	Naumburg a. Q.	Camenz i. S.	Dommitzsch.
feiner Quarzsand	38,89 Proc.	34,34 Proc.	29,27 Proc.
feldspathartige Mineraltrümmer	17,79 „	13,72 „	15,98 „
plastische Thonsubstanz . .	29,25 „	44,85 „	48,21 „
kohlensaurer Kalk . . .	14,07 „	7,09 „	6,54 „

Um die relative Schmelzbarkeit der Glasurmaterialien mit einander zu vergleichen, wurden auf einen kleinen Hohlcylinder von 6 Centim. Höhe und 4 Centim. Durchmesser, dessen äusserer Mantel in drei gleichgrosse Längsfelder getheilt war, mittelst eines Pinsels die drei Sorten Glasurschlamm aufgetragen, in das Innere des Cylinders wurden drei aus denselben Materialien gebildete dreiseitige Pyramiden von 3 Centim. Höhe und 1 Centim. Kante der Basis und zum Vergleich eine gleiche Pyramide aus gepulvertem norwegischem Feldspath aufgestellt, das Ganze auf einem kleinen Teller von feuerfestem Thon in einer Chamotte-Kapsel bis über den Schmelzpunkt des reinen Goldes, also auf etwa 1200° C. erhitzt. Dabei zeigte sich die Naumburger Glasur als die bei Weitem leichtflüssigste; dieselbe war als Glasurschicht dünnflüssig geworden, durchsichtig bräunlich grün, stark glasglänzend und nach dem unteren Rande der Probe stark abgelaufen. Die Pyramidenprobe war als ein schwärzlichgrünes, dichtes, fast blasenfreies Glas auf dem Teller ausgebreitet. Dann folgte als die nächste die Glasur von Camenz; als Glasurschicht olivenbraun, noch nicht durchsichtig, aber bereits stark glänzend, indess durchaus noch nicht abgelaufen, endlich die Glasur von Dommitzsch undurchsichtig, schwarzbraun, wenig glänzend und an der Oberfläche noch die durch das Auftragen mit dem Pinsel entstandenen Streifungen erkennen lassend. Die Pyramidenprobe der beiden letzten hatten sich in schwarzbraune grossblasige, unförmliche Schlackenmassen verwandelt. Der mitgebrannte Feldspath zeigte erst Anfänge von Schmelzung; die daraus geformte Pyramide war zwar geschwunden, hatte aber völlig ihre scharfen Konturen erhalten und sich in eine dichte, durchscheinende porcellanartige Masse mit leichtem äusseren Glanze verwandelt. Sucht man einen zahlenmässigen Ausdruck aus den Resultaten der Gesammtanalyse für die Schmelzbarkeit zu gewinnen, was hier im Gegensatz zum Thone statthaft ist, da nach der Meinung des Verf.'s [1]) alle in der Analyse angegebenen Stoffe in eine einzige glasartige Verbindung übergehen, so kommt man zu einem Resultate, welches sehr gut mit dem praktischen Versuche in Einklang steht. Berechnet man aus den vorher angegebenen Analysen das gegenseitige Verhältniss der Flussmittel (RO) zur Thonerde und Kieselsäure, so erhält man folgende Zahlen:

		F. Q. (S)
Glasur von Naumburg	$RO : 0{,}40\ Al_2O_3 : 2{,}30\ SiO_2$	= 0,47
„ „ Camenz	$RO : 0{,}68\ Al_2O_3 : 3{,}53\ SiO_2$	= 0,81
„ „ Dommitzsch	$RO : 0{,}80\ Al_2O_3 : 3{,}15\ SiO_2$	= 0,86
„ „ Feldspath	$RO : 1{,}01\ Al_2O_3 : 3{,}86\ SiO_2$	= 1,26

Man sieht, sagt der Verf., dass die theoretisch abgeleiteten Zahlen in völligem Einklang stehen mit den Resultaten des praktischen Ver-

1) Vergl. Thonindustrie-Zeit. 1877 Nr. 37 p. 296.

suches, und dass die kleineren Zahlen auch wirklich der leichteren Schmelzbarkeit entsprechen.

Nach der Bischof'schen Berechnungsweise würde der zahlenmässige Ausdruck lauten müssen:

	S. Q. (B)
Glasur von Naumburg	2,30
„ „ Camenz	3,53
„ „ Dommitzsch	3,15
„ „ Feldspath	3,86

was mit dem praktischen Versuche nicht in Einklang steht. C. Bischof[1]) ist mit der vorstehenden Berechnungsweise der Feuerfestigkeitsquotienten nicht einverstanden und ergeht sich in einer Kritik der Arbeit H. Seger's, die letzterer[2]) nicht unbeantwortet lässt und dabei seine in seiner Arbeit ausgesprochenen Ansichten aufrecht erhält. —

In einer eingehenden Monographie bespricht A. Huber[3]) das Giessen des Steingutes, worunter man bekanntlich diejenige Herstellungsmethode von Steingutgegenständen versteht, nach welcher man Massebrei (Barbotine, Schlicker) in Gypsformen giesst, denselben kurze Zeit über sich selbst überlässt, bis die gewünschte Scherbenstärke erlangt ist, hierauf den Rest der Barbotine herausgiesst, sodann die Waare polirt, garnirt etc.

L. Gallus[4]) bespricht die Herstellung der Kochgeschirre mit bleihaltiger und solcher mit bleifreier Glasur in so ausführlicher und sachkundiger Weise, dass die Publikation von Gallus als ein überaus schätzbarer Beitrag zur keramischen Literatur des Jahres 1877 zu betrachten ist. Wir geben aus der trefflichen Arbeit den auf die Fabrikation des Bunzlauer Steingeschirres (mit bleifreier Glasur) sich beziehenden Theil, über welche im Allgemeinen wenig Specielles bekannt ist. Bezüglich der ersten Abtheilung, die sich auf Kochgeschirre mit bleihaltiger Glasur bezieht, verweisen wir auf die Originalarbeit.

Die Bunzlauer Geschirre werden (in Sachsen, Nordböhmen, Schlesien und Mähren) nach zwei ganz verschiedenen Methoden hergestellt, die ebenso verschiedene Geschirre liefern. Bei der erstern benutzt man zur Masse einen stark mit feuerfestem Sand, der zwischen Stecknadelkopf- und Linsengrösse mitten inne steht, gemagerten feuerfesten Thon, zur Glasur einen sehr leichtschmelzbaren Ziegellehm mit einem bestimmten Zusatz von Potaschelösung, und zum Brennen der

---

1) C. Bischof, Thonindustrie-Zeit. 1877 Nr. 45 p. 360; Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1877 Nr. 41 p. 324.

2) Thonindustrie-Zeit. 1877 Nr. 45 p. 360.

3) A. Huber, Thonindustrie-Zeit. 1877 Nr. 39 p. 311; 40 p. 321; 41 p. 328; 42 p. 336.

4) L. Gallus, Thonindustrie-Zeit. 1877 Nr. 7 p. 51; 9 p. 69; 11 p. 85; 12 p. 93; 13 p. 100; 14 p. 108; 15 p. 117; 17 p. 132 (im Auszuge Deutsche Industriezeit. 1877 p. 174 und 184).

Geschirre liegende Steinzeugöfen mit Holzfeuerung; bei der zweiten benutzt man zur Masse feuerfesten Thon mit stecknadelkopfgrossem Sand gemengt, zur Glasur einen leichtschmelzbaren Lehm, mit Potasche, Soda und Boraxlösung und zum Brennen stehende Oefen mit Steinkohlen- resp. Braunkohlenfeuerung.

Die Fabrikation mittelst Holzfeuerung ist nur da lohnend, wo sich die Rohmaterialien mit billigem Holz zusammen vorfinden; bei den immer höher steigenden Holzpreisen ist ihr Todesurtheil schon gesprochen, man wird aber noch lange an ihr festhalten, zumal da sie sonstige Fabrikationsvortheile vor der Steinkohlenfeuermethode voraus hat. Der zur Masse verwendete Thon ist ein feuerfester Thon von bester Qualität; eine gewisse Berühmtheit haben in dieser Beziehung die Kamenzer und Pilsener Thone. Diese Thone besitzen öfters bis zu 20 Proc. mitgeführten Schlemmsand, den man ihnen lässt. Sie werden durch grobe Siebe geschlemmt, welche allen Sand durchgehen lassen und blos die mitgeführten gröberen Beimengungen zurückhalten; reinere Thone werden nach dem Zerkleinern nur im Wasser aufgeweicht. Mag nun der Thon gesiebt oder blos aufgeweicht werden, stets wird ihm eine bestimmte Quantität Sand, seltener die theuere Chamotte, als Magerungs- und feuerfester Stoff beigemischt, um die durch die hohe Einschmelztemperatur der Glasur (Porcellanofenfeuer) stark beeinträchtigte Kochfeuerfestigkeit der Geschirre in etwas wieder herzustellen. Die Menge des beizumischenden Sandes ist eine streng bestimmte. Je mehr man dem feuerfesten Thone zumischen kann, um so besser und kochfeuerfester wird das daraus hergestellte Geschirr, wegen der Schwierigkeit der Verarbeitung sehr magerer Massen geht man aber nie über 40 Proc. Die Masse enthält daher durchschnittlich etwa 60 Proc. plastischen, feuerfesten, abschlemmbaren Thon und 40 Proc. Magerungsmittel, von welch letzteren etwa 20 Proc. auf den ursprünglichen Sandgehalt des Thones und 20 Proc. auf den Zusatz entfallen. Von diesen letzteren 20 Proc. sind durchschnittlich 10 Proc. in der Korngrösse des im Thon enthaltenen Sandes und 10 Proc. haben die Korngrösse zwischen Stecknadelkopf und Linsengrösse. Das Untermischen des Sandes resp. der Chamotte unter den Thon geschieht allgemein durch Treten mit den Füssen.

Die Glasuren dieser Geschirrsorte bestehen, wie oben gesagt, aus Ziegellehm, mit Potaschelösung versetzt. Bei der Auswahl des Ziegellehms muss man sehr vorsichtig sein und darf keinen ohne vorheriges gründliches Durchprobiren anwenden; in der Regel mischt man mehrere Lehme zum Glasurversatz zusammen. Eine passende Lehmmischung, in der richtigen Hitze eingebrannt, schmilzt ohne jeden weitern Zusatz zu der beliebten rothen, stark deckenden Glasur ein; trotzdem setzt man eine Potaschelösung zu. Mit dieser Lösung bleibt man zwischen 10 und 20 Proc. des Lehms, und wird der geschlemmte, hierauf getrocknete und zerkleinerte Lehm unter Zusatz von Wasser mit der in kaltem oder heissem Wasser gelösten Potasche gut vermischt; hin und

wieder gibt man auch etwas ganz fein gesiebte Holzasche dazu. Der Zusatz der Potasche hat einen doppelten Zweck; dieselbe bewirkt zunächst eine Verseifung der durch das Berühren mit den Händen und durch sonstige Zufälligkeiten auf die Oberfläche der zu begiessenden Stücke gelangten Fettkörper, wodurch die Glasurschicht eine zusammenhängende, glatte wird, sodann eine Verseifung der von dem Verglühen der Geschirre herrührenden, in der Oberfläche sitzenden öligen Rauchprodukte. Den besten Beweis hierfür liefert wohl die Thatsache, dass dergleichen Geschirr, in Kochgeschirr-, Steingut-, Porcellan-, Steinzeugglasur glasirt, nur mit sogenannter zurückgezogener, in einzelnen Tropfen zusammengelaufener Glasur aus dem Ofen erscheinen, während die Potascheglasur unter fast gleichen Verhältnissen stets glatt und zusammenhängend einschmilzt. Ferner aber hat die Potasche den wesentlichen Zweck, zur Leichtschmelzbarkeit der Glasur beizutragen. Ihre Wirkung ist in dieser Hinsicht nicht zu unterschätzen, obschon die unangenehmen Zufälle, die durch den Potaschezusatz zuweilen eintreten, diese vergrösserte Leichtschmelzbarkeit in pecuniärer Hinsicht wieder gänzlich aufheben können. Man sollte annehmen, dass man durch allmälig vergrösserten Potaschezusatz die Leichtschmelzbarkeit der Glasur immer mehr vergrössern könnte, um schliesslich zu einer Glasur zu gelangen, die in gleicher Temperatur wie die bleihaltigen Kochgeschirrglasuren einschmilzt. Dem ist jedoch nicht so. Die Potasche geht bei den Glasuren zu einem beträchtlichen Theil in den Scherben des Geschirrs ein, bewirkt in demselben eine frühe Sinterung während des Brennens und schadet demnach der Güte des Geschirrs ganz gewaltig. Selbst bei regelrechter Glasurzusammensetzung kann ein vergrösserter Potaschengehalt sich leicht von selbst einstellen, da die ruhende Glasur sich in ihre beiden Theile sondert; der geschlemmte Lehm geht zu Boden und die Potaschelösung ist oben. Wird nun nicht durch langes Umrühren bei Beginn des Glasirens eine ganz gleichmässige Mischung von Lehm und Potasche hergestellt, so wird ein Theil des Geschirrs in einer lehmigen Potaschelösung, der andre Theil fast in reinem Lehm glasirt und demnach ein gleichmässiges Geschirr unmöglich gemacht. Bei porös bleibendem, mit viel grobem Sand resp. Chamotte versetztem Scherben geht man bis zur äussersten Grenze des Potaschezusatzes, 20 Proc., da ein solcher Scherben schon mehr Potasche einsaugen darf, wie ein leicht sinternder, bei dem man nicht über 10 Proc. gehen kann. Das Glasiren selbst geschieht theilweise auf rohem, ungebranntem, lederhartem, theilweise auf verglühtem Geschirr. Das eigentliche Glasiren geschieht stets durch Ausgiessen des Innern der Gefässe und das Eintauchen mit der Oeffnung nach unten in wohlgemischte Glasur zum Glasiren der Aussenseite. Bei dem Ausgiessen des Innern giesst der Glasirer eine Quantität Glasur in das Stück, und dreht dasselbe, es mit der linken Hand haltend, so, dass sie die ganze Innenseite des Stücks benetzt, hält dabei die Oeffnung etwas nach unten geneigt, damit während des Drehens die überschüssige

Glasur in den Glasurbottich zurückläuft. Bei dem unmittelbar hierauf folgenden Eintauchen behufs Glasirens der Aussenseite hält der Glasirer das Stück am Fuss und drückt es in die Glasur mit der Oeffnung nach unten, so dass der Boden selbst nicht von Glasur benetzt wird, dieselbe jedoch bis gerade an den Boden herangeht. Hierauf greift er mit der einen Hand in die Glasur, erfasst mit einem Finger derselben den Rand und hebt mit ihm und mit Hilfe der andern, den Fuss greifenden Hand, das Stück in schräger Lage heraus. Die von beiden Händen angegriffenen und von Glasur entblössten Stellen des Randes und Fusses werden dann mit dem in Glasur getauchten Finger betupft, und das Stück ist so fertig glasirt. Bei dem Glasiren des rohen Geschirrs ist der richtige Feuchtigkeitsgehalt derselben sehr zu beachten; der lederharte Zustand ist der beste, weichere Geschirre weichen gern völlig auf und senken sich, trockene lassen die Glasur gern vom Scherben abfallen. Die Glasurdicke ist diejenige, in der die Porcellanglasur auf verglühtes Porcellan aufgetragen wird; die roh glasirten Geschirre verlangen wegen der langsamen Wasserabsorption dieselbe dicker eingestellt, als die verglühten Geschirre.

Nach dem völligen *Trocknen der Geschirre*, d. h. der Glasur und der Scherbens, folgt das *Einsetzen derselben in den Ofen*. Bei demselben ist besonders zu beachten, dass die einzelnen Geschirrsäulen, die auf den mit feuerfestem Sand, resp. Chamotte, bestreuten Boden gesetzt werden, sich bei der starken Schwindung, der der ganze Ofeninhalt unterworfen ist, nicht legen, resp. senken; dazu verbindet man stets 3, resp. 4 solcher benachbarter Säulen durch ein auf die obersten Stücke gesetztes grösseres Stück, welches dieselben bedeckt und sie am Auseinandergehen hindert. Die Geschirre werden, immer gleiche Grössen auf dieselbe Säule, direkt ohne Kapseln in den Ofen gesetzt und also im freien Holzfeuer gebrannt. Die Construktion eines solchen Holzofens ist im Wesentlichen folgende: Ein länglich viereckiger Ofenraum von gleichen Verhältnissen wie die Steinzeugöfen und die der ordinären Fayence, hat zwischen sich und der Feuerung eine sogenannte Aschenfangschicht, die aus einer doppelten Schicht kreuzweise gestellter feuerfester Steine besteht. Es werden hierzu gewöhnlich rohe, noch nicht gebrannte Steine verwendet, die also kostenfrei gebrannt werden. Beide Schichten reichen bis zum Gewölbe des Ofens. Die Ofensohle liegt mit der Feuerung in einer Horizontalen, und die Flamme geht durch den ganzen Ofenquerschnitt durch. Der Ofen endet in einen Schornstein, der in der Regel auch noch bis zu Manneshöhe mit zu brennendem Geschirr besetzt wird, auch besetzt man den zwischen den Aschenfangschichten und Rost bleibenden schmalen Raum mit dem grössern Geschirr. Das Feuern geschieht in der Weise, dass man zu Anfang des Brandes sehr allmählig dicke Holzstücke auflegt, weil das rohe, nicht verglühte Geschirr bei zu stark einwirkender Flamme leicht Risse erhält. Man fährt mit dem langsamen Feuern bis zur erreichten dunklen Rothglut fort und beginnt dann mit fein gespaltnem trocknem

Holz anzulegen. Bei beginnender Weissglut überzeugt man sich von dem Stande der Hitze durch das Herausnehmen von Probetassen, welche letztere ebenfalls in der Lehmpotascheglasur glasirt sind und bei beendetem Brand eine vollkommen glatt ausgeschmolzene Glasur zeigen müssen, die durch und durch schwarz gefärbt, jedoch an einzelnen Stellen durchsichtig hell und farblos zu werden beginnt. Dieser Punkt liegt über der Weissglut und ist ausgesprochene Orangegelbglut; dabei ist mit blossem Auge nur schwierig und bloss bei grosser Uebung der Ofeninhalt noch zu erkennen, und bedient man sich allenthalben sowohl zum Herausnehmen der Probetassen als auch zum Beurtheilen des gleichmässigen Standes der Ofentemperatur der gefärbten Brillen, die auch wirksamen Schutz der Augen dieser blendenden Hitze gegenüber bilden. Zeigen die Probetassen oben bemerkte verlangte Eigenschaft, so lässt man den Rostinhalt bis zum völligen Abgehen der Flamme verbrennen und vermauert die Rostöffnung sehr sorgfältig, so dass der Ofen nur ganz allmählig abkühlt. Bei Beobachtung letzterer Maassregel, die für das Gelingen des Brandes sehr wesentlich ist, erhält man dann ein schön rothbraun gefärbtes Geschirr mit sattem Glanze.

Die Fabrikation des Bunzlauer Geschirrs in stehenden Oefen zeigt manche Verschiedenheiten bezüglich der Masse, Glasur und Brennmaterial von der im vorigen Abschnitt besprochenen. Zur Masse dient ein guter feuerfester Thon, der mit stecknadelkopfgrossem Sand gemagert ist; die Quantität des letztern geht bis zu 35 Proc. derselben. Die Glasur ist eine Lehmglasur, welcher Potasche, Soda und Borax zugesetzt werden. Die Soda dient zur Erzielung einer leichtern Schmelzbarkeit der Glasur, der Borax, ausser zu demselben Zweck, noch zur Hervorbringung eines schönern Glanzes. Vielfach erprobt und angewendet ist eine Glasur, bei der auf 100 Gewichtstheile Lehm 5 Gewichtstheile einer Mischung von 1 Th. Borax, 1 Thl. Potasche und 3 Thle. Soda, in Wasser gelöst, verwendet werden. Die Oefen sind mit mehreren Etagen nach dem Principe der Porcellanöfen gebaut, mit direktem Flammeneintritt. Das Einfüllen der trockenen, entweder roh oder in verglühtem Zustande glasirten Geschirre geschieht in feuerfesten Kapseln, deren Ränder mit einer nicht schmelzenden Substanz, in der Regel gemahlenem Sande, angepinselt sind. Bei dem Einfüllen ist besonders darauf zu sehen, dass die Böden der Geschirre im Feuer nicht die Unebenheiten der Kapselböden annehmen; man erreicht dies dadurch, dass man dieselben nicht direkt auf den Kapselboden stellt, sondern sie mit Hilfe ganz kleiner Thonkügelchen, die gleichmässig vertheilt auf den Geschirrböden angebracht sind, von den Kapselböden trennt. Ein mit diesen Thonkügelchen versehener Geschirrboden wird sanft auf den Kapselboden aufgedrückt; die Thonkügelchen nehmen dann die Unebenheiten desselben auf, während das Geschirr gerade bleibt und sich auch in dem spätern starken Feuer im Boden nicht verzieht. Ferner ist beim Einfüllen nicht zu übersehen, dass stets ein genügender Zwischenraum zwischen je 2 eingefüllten Stücken, sowie

auch zwischen diesen und der Kapsel bleibt, damit bei dem durch das starke Feuer verursachten Senken der Kapselböden und dem dadurch hervorgerufenen Neigen der Geschirre diese sich nicht so leicht berühren können. Sodann ist das Ausbessern der etwaigen schadhaften Glasurstellen, sowie das Bepinseln der Geschirrränder mit wohl gemischter Glasur nicht ausser Acht zu lassen. Da nämlich die Geschirre zumeist in rohem Zustande glasirt werden, so fliesst die ohnehin wenig haftende Glasur bei der Operation des Glasirens von den Rändern nach unten ab. In sehr starkem Feuer erhält dieselbe ausserdem noch Neigung zum Fliessen nach unten, und ist daher zur Vermeidung rauher Ränder das Bepinseln sehr nöthig.

Wie aus Vorstehendem folgt, liegt in dieser Art des Einfüllens ein bemerkenswerther Unterschied zwischen der Fabrikationsmethode mit Holz in liegenden Oefen und der mit Kohlen in stehenden Oefen. Bei der erstern wird das Geschirr in einzelnen Säulen frei in den Ofen gestellt; die sich gegenseitig dabei berührenden Geschirrränder müssen also von ihrer Glasur entblösst werden, was unmittelbar nach dem Glasiren mit Hilfe eines Schwammes geschieht. Obschon nun diese Ränder gänzlich von Glasur befreit sind, also den nackten Scherben zeigen und ein rauhes Aussehen haben, so haften in Folge der durch das hohe Feuer verursachten starken Sinterung der Masse dieselben stets aneinander; um sie zu trennen, ist dann ein leichter Schlag mit Hilfe eines Messers, das zwischen sie eingezwängt wird, nöthig. Diese Geschirrsorten zeigen also immer die rauhen Ränder, im Gegensatz zu den glatten Geschirren der stehenden Oefen. Das Einsetzen der Kapselsäulen im Ofen geschieht wie bei dem Porcellan, mit dem Unterschiede, dass hier die einzelnen Kapseln nicht durch aufgelegte Thonstreifen getrennt werden, da die eisenhaltige Flugasche der Lehmglasur nicht schadet. Sowie dort, so werden auch hier die Feuerstösse gegen das Umsinken dadurch geschützt, dass man dieselben vom Boden auf 1 Meter hoch mit Kapseln von doppelter Wandstärke aufführt; das sorgfältige Stützen der einzelnen Säulen unter einander und gegen die Ofenwandung ist ebenfalls zum Gelingen des Brandes sehr wesentlich. Das Brennen geschieht im Anfang langsam und ist mehr ein vollständiges Austrocknen der Geschirre zu nennen; man fährt hiermit fort bis zur dunklen Rothglut, die schon nach wenigen Stunden erreicht ist, und beginnt nun erst, stärkere Kohlenquantitäten aufzugeben; nach erreichter Weissglut verringert man dieselbe wieder, etwa ein Viertel, und bleibt hierbei bis zur Vollendung des Brandes, welcher bei Orangegelbglut statt hat. Nach erreichter Weissglut überzeugt man sich von dem Stande der Hitze in den verschiedenen Ofenseiten durch Probetassen, die dem Ofen entnommen werden. Zeigen diese ein durchweg glatt geschmolzenes Aeussere mit hellen Partieen, die von den dünneren Glasurlagen herrühren, so ist der Brand beendet. Es werden hierauf alle Oeffnungen der Feuerungen sehr sorgfältig vermauert und verstrichen; bei den Rostöffnungen erreicht man diesen Zweck dadurch, dass man schon

3 bis 4 Stunden vor beendetem Brande die Schlackenschicht nicht mehr durchbricht, resp. entfernt, sondern sie auf der ganzen Rostfläche sich ausbreiten lässt. Die auf dieser Schlackenschicht lagernde Kohlenasche dient dann ebenfalls noch zum Abschliessen der Luft. In diesem Zustande bleibt der Ofeninhalt bei der sehr hohen Temperatur längere Zeit und kühlt nur ganz allmählig ab; dieses allmählige Abkühlen ist von sehr wesentlichem Interesse für das Gelingen der Brände. Dies erklärt sich durch die Veränderungen, welche die Glasur bis zum Beendigen des Brandes durchmacht. Das im Lehm vorhandene Eisenoxyd wird von Beginn der Sinterung der Glasur an zu Oxydul reducirt; in diesem Stadium zeigt sich die Glasur noch runzlig, rauh, mit beginnendem Glanz und voll gelbrother Eisenoxydpünktchen, dabei schwarz mit einem Stich ins Röthliche. Bei fortschreitender Hitze und Flüssigwerden zeigt sie ein gleichmässiges rabenschwarzes Aussehen, die rothen Punkte sind verschwunden oder sind dem Verschwinden nahe, die Glasur fängt an, obschon tief schwarz gefärbt, völlig durchsichtig zu werden, wie man dies leicht an den dünnen Glasurlagen beobachten kann. Bei weiterm Fortschreiten der Temperatur und beständigem Einwirken der reducirenden Flammen — dieses Stadium der Hitze ist die Orangeglut und die Ausbrennhitze des Ofens — wird die Glasur in den dünnen Lagen farblos, während dieselbe in den dickeren Lagen noch schwarz bleibt, jedoch so schwach gefärbt, dass man durch dieselbe bequem den grauweissen Scherben sehen kann. Geht man nun noch, was jedoch nie bezweckt werden kann, noch höher mit der Temperatur, so tritt schliesslich die Glasur in allen Theilen in den Zustand der völligen Farblosigkeit. Bei dieser höchsten Temperatur sinken die aus den besten Materialien hergestellten Kapselstösse um und legen sich zu Boden; es kann daher das Auftreten der letztgenannten Erscheinung bei regelrechtem Brande nicht vorkommen. Die fortschreitende Veränderung der Glasur mit fortschreitender Hitze erklärt sich leicht aus der Einwirkung der reducirenden Flamme und des Kalkgehalts des Glasurlehms. Die reducirende Flamme bewirkt die Umänderung des Eisenoxyds in Oxydul, der Kalkgehalt die Erzeugung der völligen Farblosigkeit. Nach dem Vorstehenden kann man also während des Brandes des Ofens demselben sattschwarze undurchsichtige, sattschwarze durchscheinende und farblose durchscheinende Glasuren entnehmen, und kann man einigermaassen mit Recht sagen, dass alles dieses kein Bunzlauer Geschirr sei, da ja demselben die so beliebte siegellackrothe Farbe des Bunzlauer Geschirrs gänzlich abgeht. Das Resultat des Brandes ist aber, vorausgesetzt, dass bis zum völligen Fluss der Glasur geschmolzen und dafür gesorgt wird, dass der Ofeninhalt nur ganz allmälig abkühlen kann, ein Bunzlauer Geschirr von angenehm rother, in's Braune spielender Farbe mit nicht durchscheinender Glasur. Es muss daher mit der schwarzen, resp. farblosen, stets transparenten Ofenglasur eine Veränderung vorgegangen sein, und in der That findet ein Zurückschreiten der Zusammensetzung der Glasur, die durch den Ein-

fluss der reducirenden Flamme entstanden ist, im Sinn nach ihrer ursprünglichen Zusammensetzung hin statt, d. h. die hellen farblosen Stellen werden schwarz transparent, die transparent schwarzgefärbten nehmen wieder bei Beibehaltung ihrer sattschwarzen Farbe die ursprüngliche Undurchsichtigkeit an. Gleichzeitig bedeckt sich die geschmolzene Glasur mit einem glänzenden, siegellackrothen, nicht durchscheinenden Ueberzug, der das ganze Geschirr überzieht. Derselbe ist eine Oberflächendecke, die nicht in's Innere der Glasurschicht geht; die letztere besteht demnach aus zwei besonderen Schichtungen, der auf dem Scherben aufliegenden durchscheinend schwarzen, resp. nicht durchscheinend schwarzen und der rothen Oberflächenschicht. Sie bedeckt die darunter liegende Glasur in einer völlig zusammenhängenden Lage, falls die Ausbrennhitze des Ofens bis zum Punkte der angehenden Farblosigkeit der Glasur getrieben wurde, und in einer unzusammenhängenden Schicht, falls die Temperatur blos bis zur Erreichung der sattschwarzen transparenten Glasur gelangt war. Die angegebenen Glasurveränderungen treten nur auf, wenn bei genügender Ausbrennhitze dem Ofeninhalt die längstmögliche Abkühlungszeit gegeben worden ist, wenn also alle Oeffnungen so sorgfältig, als nur möglich, geschlossen gehalten werden. Ist dies aber nicht der Fall, lässt man den Ofen rasch abkühlen, so resultirt unter allen Umständen ein schwarzes Geschirr.

Die hohe zum glatten Ausschmelzen der Lehmpotascheglasur des Bunzlauer Geschirrs erforderliche Hitze, die damit verbundenen Uebelstände der Fabrikation, sowie die durch das starke Sintern des Scherbens beeinträchtigte Kochfeuerfestigkeit derselben haben L. Gallus veranlasst, eine Reihe von Versuchen anzustellen, die zum Zwecke hatten, ein dem Bunzlauer Geschirr ähnelndes Fabrikat herzustellen, welches obige Uebelstände nicht hätte. Durch die Bedingung des Ausschlusses von Blei aus der Glasur waren dieselben einigermaassen beschränkt; doch hat sich unter allen Versuchsglasuren eine herausgestellt, die in bedeutend niedrigerer Hitze, als die Lehmpotascheglasur einschmilzt und ein wasserglattes, metallglänzendes Aussehen hat. Sie schmilzt mit Leichtigkeit in den starken Feuerstellen der Steingutöfen und besteht aus 1 Gewichtstheile Glasurlehm und 2 Gewichtstheilen Wasserglas von gewöhnlicher käuflicher Concentration. Wegen ihrer leichten Schmelzbarkeit geräth sie in den starken Feuerstellen der Bunzlauer Geschirröfen in's Kochen und Blasenwerfen. Als eine Specialität der Bunzlauer Geschirre ist noch diejenige zu erwähnen, die innen weiss und aussen rothbraun ist. Sie wird auf die Art hergestellt, dass die lederharten Stücke innen durch Ausgiessen engobirt werden; zu dieser Engobage kann eine jede gute Porcellanmasse dienen; die folgende eignet sich jedoch zu diesem Zwecke in ganz vorzüglicher Weise:

25	Gewichtstheile	Kaolin
10	"	Quarz
45	"	Feldspath
21	"	Porcellanscherben.

Die mit dieser Engobage innen ausgegossenen Gegenstände werden verglüht und hieraut innen mit einer der unten folgenden Glasuren ausgegossen, aussen aber mit der Lehmpotascheglasur glasirt.

α)	16	Gewichtstheile	Feldspath
	4	„	Quarz
	8	„	Kalk
	2	„	Porcellanscherben.
β)	15	„	Feldspath
	10	„	Quarz
	8	„	Kalk
	4	„	Porcellanscherben.

Beide Glasuren stehen auf obiger Masse gleich gut; Glasur I schmilzt wasserflüssig durchsichtig, den Scherben stark benetzend, während Glasur 2 mehr eine körperlich dickflüssig einschmelzende Glasur ist. Sie schmelzen beide ohne Haarrisse ein; sie stehen ebenfalls ohne Haarrisse und glanzvoll glatt, auch ohne weisse Masseengobage, auf dem verglühten Scherben des Bunzlauer Geschirrs. Durch Mischen beider kann bequem eine jeder Temperatur entsprechende Glasur zusammengesetzt werden.

Ed. Ebermayer[1]) (in Nürnberg) bespricht die Methoden der Untersuchungen von Töpfergeschirr[2]). Die Vorschriften, welche die Regierung von Mittelfranken in Bayern in Bezug auf die Benutzung von Töpfergeschirr erlassen hat, sind folgende: 1) Wenn auch Töpfergeschirr mit einer richtig zusammengesetzten und gut eingebrannten Bleiglasur im Gebrauch für die Gesundheit keine nachtheiligen Folgen mit sich führt, so ist doch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass bei unrichtiger Behandlung der Glasur in der Zusammensetzung und beim Brennen Eigenschaften sich zeigen können, welche die Gesundheit der Consumenten ernstlich bedrohen können. 2) Da zur Zeit aus verschiedenen Gründen für Blei kein anderer Stoff zur Glasur verwendet werden kann, so ist der Käufer aufmerksam zu machen, dass alle Waare, die einen schlechten Klang oder sichtbar mangelhafte Glasur hat, als schlecht zu betrachten ist. In zweifelhaften Fällen, und überhaupt immer der Vorsicht halber, soll jedes Geschirr vor der erstmaligen Benutzung mit Wasser, dem auf 1 Liter je 1 Löffel Salz und Essig zugesetzt wird, angefüllt, zugedeckt und $^1/_4$ Stunde lang ausgekocht werden. 3) Zur längeren Aufbewahrung von sauren Speisen oder Flüssigkeiten eignet sich Töpfergeschirr überhaupt nicht. Für die Prüfung wird vorgeschrieben, es sollen die Gefässe mit einer zur Hälfte aus Wasser und Essig bestehenden und mit je 1 Esslöffel Salz auf jedes Liter versetzter Flüssigkeit angefüllt, zugedeckt und $^1/_4$ Stunde lang ausgekocht werden. Nach dem Erkalten soll die Flüssigkeit mit Schwefelammon auf Blei geprüft werden.

1) Ed. Ebermayer, Dingl. Journ. CCXXIII p. 98; Industrie-Blätter 1877 Nr. 18 p. 114; Sprechsaal 1877 Nr. 8 p. 57.
2) Vergl. Jahresbericht 1865 p. 451; 1869 p. 358; 1870 p. 315.

Erfolgt ein brauner oder schwarzer Niederschlag, so ist die Procedur des Auskochens mit neuer Flüssigkeit zu wiederholen, und im Fall dann mit Schwefelammon wieder ein brauner oder schwarzer Niederschlag entsteht, ist das Geschirr als gesundheitsgefährlich zu betrachten. Der Verf. zieht es nun vor, nicht zu kochen, da der Essig dadurch schwächer werde, sondern die Flüssigkeit, die aus einem viel schwächeren Essig besteht, längere Zeit in den Töpfen stehen zu lassen. Er nimmt einen schwachen käuflichen Essig, der mit der vierfachen Menge Wasser verdünnt wird, und dem auf 1 Liter Essig 50 Grm. Kochsalz zugesetzt werden. Der Zusatz von Kochsalz könnte ganz unterlassen werden, da das sich bildende Chlorblei nur in geringer Menge in kochsalzhaltigem Wasser löslich ist. Wenn die Glasur normal ist, wird sie weder von verdünntem Essig, noch von Kochsalz angegriffen; ist sie aber schlecht, so wird viel mehr Blei vom Essig gelöst, als vom Salzwasser. Die essig- und salzhaltige Flüssigkeit bleibt 8 bis 42 Stunden in den Töpfen. Verf. wendet für jeden Topf $^1/_4$ Liter Flüssigkeit an und bei Wiederholung des Versuchs etwas weniger, damit die Flüssigkeit nicht neue Theile der Glasur berühren kann. Nach 8 bis 12 Stunden wird der Inhalt der Töpfe mit Schwefelammon (besser mit Schwefelwasserstoffwasser, um nicht durch eine Fällung von Schwefeleisen getäuscht zu werden) auf Blei geprüft. Wenn kein Niederschlag von Schwefelblei entsteht, oder sich höchstens eine hellgelbe bis hellbraune Färbung zeigt, so sind solche Töpfe als der Gesundheit nicht gefährlich zu betrachten. Entsteht jedoch ein schwarzer Niederschlag oder eine dunkelbraune Färbung, aus welcher sich nach kurzer Zeit ein Niederschlag abscheidet, so ist die Glasur solcher Töpfe bedenklich. Diese Geschirre werden dann ordentlich mit Wasser ausgespült und noch einmal mit dem Probe-Essig gefüllt. Nach 8 bis 12 Stunden wird wieder mit Schwefelammon geprüft. Die Töpfe, die nun keinen Niederschlag mehr geben, sind als brauchbar zu betrachten. Bei solchen Töpfen braucht man nichts zu fürchten, wenn die Vorsicht beobachtet wird, sie vor dem Gebrauch mit essighaltigem Wasser auszukochen. Diejenigen Töpfe aber, die auch nach der zweiten Behandlung mit Schwefelammon einen Niederschlag geben, sind als gefährlich zu erklären. Verf. beschreibt ferner Versuche, in denen er Geschirre, die sich bei der Behandlung mit essighaltiger Flüssigkeit als gut erwiesen haben, mit Salpetersäure behandelt. Je stärker diese ist und je länger die Einwirkung dauert, um so leichter gelingt es ihm, mit Schwefelsäure oder mit Schwefelammon Blei nachzuweisen. Um die Einwirkung von Kochsalzlösung auf die Bleiglasur zu prüfen, nahm Verf. einen Topf, der beständig an schwachen Essig Blei abgab. Dieser Topf wurde mit Kochsalzlösung gefüllt. Nach 24 Stunden wurde die Flüssigkeit mit Schwefelammonium geprüft, welches eine braungelbe Färbung, aber keinen Niederschlag hervorbrachte; es hatten sich also nur Spuren von Blei gelöst. Nach 48 Stunden erhielt man eine braungelbe Färbung, aus der sich alsbald ein schwarzer Niederschlag abschied; nach 6 Tagen

eine dunkelbraune Färbung, aus der sich sogleich Schwefelbei abschied. Dieser Topf gab aber schon nach 24 Stunden an ganz verdünnten Essig so viel Blei ab, dass sofort mit Schwefelammon ein dicker schwarzer Niederschlag entstand. Dies bewirkte Kochsalzlösung noch nicht nach 6 Tagen. —

Die zur Dekoration von keramischen Objekten gegenwärtig sehr beliebten Lüsterfarben[1]) werden vermittelst der Metallresinate erzeugt, die man in der chemischen Fabrik in Morchenstern (Böhmen)[2]) zu folgenden Preisen erhält.

Nr.			Fl.	Nr.			Fl.	Bemerkung
1	Kadmium- Resinat	p. Kilo	10	3	*Kobalt- Resinat	p. Kilo	12	Die mit * bezeichneten Resinate werden in Baldrianöl gelöst.
2	Chrom- Resinat	„ „	$2^1/_2$	4	*Eisen- Resinat	„ „	$2^1/_2$	
6	Kupfer- Resinat	„ „	$2^1/_2$	5	*Eisen-Uran- Resinat	„ „	5	
8	Silber- Resinat	„ „	62	7	*Nickel- Resinat	„ „	10	
10	Wismuth- Resinat	„ „	6	9	*Uran- Resinat	„ „	21	
	Lavendelöl	„ „	4		Künstl. Baldrianöl	„ „	$1^1/_4$	

In einem Porcellangeschirre wird das Oel, welches zur Lösung verwendet werden soll, schwach erwärmt und nach und nach so viel von dem Resinate eingetragen und mit einem Spatel verrührt, bis der Lüster die zum Streichen passende Consistenz hat. Man lässt erkalten, verdünnt, wenn nöthig, noch mit Oel, lässt über Nacht abstehen und giesst den reinen Lüster vom Bodensatze ab. Kleine Mengen Lüster kann man auch erzeugen, wenn man das Resinat auf einer Farbreibtafel mit Oel (Lavendel- oder Baldrianöl) verreibt. Bewährte Vorschriften für Lüsterfarben sind:

Fluss:	2 Theile	Nr. 10.
	3 „	Lavendelöl.
Weiss:	10 Theile	Fluss.
	1 „	Nr. 1 Lüster *).
Perlmutter:	10 Theile	Weiss-Lüster.
	1 „	Nr. 8 Lüster.
Hellgelb:	1 Theil	Fluss.
	1 „	Nr. 9 Lüster.
Hochgelb:	10 Theile	Fluss.
	10 „	Nr. 9 Lüster.
	2 „	„ 8 „
Chamois:	2 Theile	Fluss.
	1 „	Nr. 5 Lüster.
Gelbbraun:	1 Theil	Fluss.
	1 „	Nr. 5 Lüster.
Eisenroth:	10 Theile	Fluss.
	10 „	Nr. 4 Lüster.
	1 „	„ 5 „
Rehbraun:	1 Theil	Fluss.
	2 „	Nr. 3 Lüster.
Rosa:	10 Theile	Fluss.
	1 „	Glanzgold.
Hellgrün:	10 Theile	Hochgelb.
	5 „	Nr. 2 Lüster.
	2 „	Glanzgold.
Purpur, Violett, Dunkelgrün etc.	durch Vermehrung des Goldes in den beiden letzten Farben.	

1) Vergl. Jahresbericht 1855 p. 167; 1857 p. 209; 1860 p. 304, 305; 1870 p. 305.

2) Eingelaufen den 20. Juli 1877.

An seine früheren Arbeiten über Silberlüster[1]) knüpft H. Schwarz[2]) (in Graz) die weitere Mittheilung, dass man Silberlüster bei schwacher Hitze auf Porcellan aufbrennt und nach dem Uebermalen mit Glanzgold nochmals schärfer brennt, so zieht sich das Silber zusammen und es entstehen nette, dem Papiermarmor ähnliche Zeichnungen, welche durch röthliche Ränder begrenzte moiréartige Figuren darstellen, in deren Mitte sich matte Goldflecken befinden. Die zusammensinternde Decke hat dabei das Gold mit sich genommen. —

Nach Arnold Heintz[3]) (in Osterfeld bei Naumburg a/S.) wendet man gegenwärtig in der Braunkohlenindustrie Cylinder aus Chamotte für die trockene Destillation der Braunkohlen an. Als Material für die Herstellung der Chamotte-Cylinder werden vielfach die bei den Kohlenfeldern vorkommenden fetten Braunkohlenthone verwendet. Ihre Fundorte sind z. B. Aue und Grana bei Zeitz, die Umgegend von Teuchern und Osterfeld. Sie gehören zur pyrometrisch geringwerthigsten Klasse feuerfester Thone. Man versetzt sie mit möglichst viel Chamotte, um sie feuerbeständiger zu machen. Ein ferner verwendetes Material ist der bei Osterfeld und Eisenberg (in Altenburg) vorkommende quarzreiche Kaolin; derselbe gehört zur Buntsandstein-Formation, ist sehr mager und schwer schmelzbar. Bei rationeller Fabrikation kann man aus ihm ausserordentlich feuerbeständige Steine herstellen. Besonders die Nuthen- und Mantelsteine erfordern hinsichtlich ihrer Form grosse Sorgfalt. Die Zurichtung der möglichst steif zu verarbeitenden Massen geschieht am besten mit den bekannten stehenden oder liegenden Thonschneidern; dann werden die Steine in schmiedeeisernen Formen, die mit einer Mischung von Rüböl und Paraffinöl ausgestrichen werden, kräftig eingeschlagen und wie gewöhnliche Chamotte-Fabrikate getrocknet und gebrannt. Auch eignen sich die am Rhein für feuerfeste Produkte angewendeten Tritthebelpressen recht gut zur Formung dichter, scharfkantiger Nuthensteine; nachdem der Arbeiter mit dem Thonballen die durch ein Gestell befestigte Form vollkommen ausgefüllt, schliesst er den eisernen Deckel durch Vorschieben einer Krampe und wuchtet einigemal mit seiner ganzen Körperlast auf der doppelten, ungleicharmigen Hebelübersetzung; dadurch wird mit einem Druck von 20—30 Ctr. der Boden der Form senkrecht nach oben gegen den Stein gepresst. Hierauf wird der Deckel geöffnet und mittelst einer zweiten Tritthebelvorrichtung, die den Stein nur eben aus der Form heraushebt, diese entleert. Auch die Büssing'schen Excenter oder die Tittelbach'schen Kniehebel-Pressen lassen sich für diese Façonsteine anwenden. Mantelsteine, die schon im ungebrannten Zustand sehr dicht sind, erhält man mittelst hydraulischer Pressen. Die Chamotte-Cylinder, deren jeder mit completer Einmauerung in den üblichen Massen durch-

1) Vergl. Jahresbericht 1857 p. 209; 1870 p. 314.
2) H. Schwarz, Dingl. Journ. CCXXVI p. 306.
3) Arnold Heintz, Thonindustrie-Zeit. 1877 Nr. 8 p. 60.

schnittlich 400 Centner Chamotte repräsentirt, führen eine ausgiebige Verwendung feuerfester und sauber gearbeiteter Façonsteine mit sich. —

C. Bischof[1]) gab die Resultate einer pyrometrischen Untersuchung dreier Chamottesteine. Diese aus einem früher untersuchten Kaolin[2]) dargestellten Steine mit dem Stempel G. C. F. sind verschieden im Aeussern hinsichtlich der Färbung wie einem höhern oder geringern Grad der Härte und Festigkeit. Dieselben sind im Gasofen gebrannt. Am härtesten ist ein grauweisser, glasharter Stein (1), welcher in so enormem Hitzgrade, als man bis jetzt zu erzielen für unmöglich gehalten, gebrannt ist, dass bereits eine leise Erweichung der Kaolinmasse eingetreten und die Bruchfläche ziemlich scharfkantig erscheint[3]). Die recht gleichartig verdichtete, wenn auch feinkörnige Masse (ohne abgegrenzte oder überhaupt sichtbare Chamottetheile), in welcher nur selten gröbere Quarzkörner eingebettet sich befinden, zeigt eine schmelzbare Verkittung mit vereinzelten kreisrunden, kleinen Löchern. Der Stein ist glatt und kantig gearbeitet, hat jedoch wenige kurze Risse, die mitunter selbst kreuzförmig sind. Ein zweiter Stein (2) ist äusserlich und noch mehr auf der Bruchfläche von schwefelgelber Farbe mit einzelnen durchgehenden weissen Streifen. Der Bruch bekundet eine höchst dichte Masse. Der Stein ist hart und fest, doch augenscheinlich in schwächerm Hitzgrade als der vorige gebrannt und diesem im Uebrigen ähnlich. Drittens liegt ein Gewölbstein (3) von hellgelber Färbung vor, der ähnlich mit dem Stein Nr. 2, sich aber durch eine noch grössere Dichtigkeit wie höchste Gleichartigkeit der Masse hervorthut. Der aus etwas fetterer Masse bereitete Stein zeigt keine Risse mehr und ist überhaupt musterhaft gearbeitet. Mit den vorgenannten drei Chamotten wurde eine dreifache Prüfung im heftigsten Feuer, in controlirter Platinschmelzhitze, vorgenommen und zwar mit a) Bruchstücken des Fabrikats im geschlossenen Tiegel; b) desgleichen im offenen Feuer und c) mit feinstpulverisirten Durchschnittsproben aus

1) C. Bischof, Dingl. Journ. CCXXIII p. 606; Sprechsaal 1877 Nr. 19 p. 183; Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1877 Nr. 19 p. 149.

2) Fabrikat des Besitzers des Kaolinlagers A. Mätzke zu Göppersdorf bei Strehlen in Schlesien.

Analyse des Kaolins (vergl. Jahresbericht 1874 p. 571):

		Rohkaolin	Geschlämmt
Thonerde		21,35	37,67
Kieselsäure	chem. gebunden	20,44	36,46
	Sand	49,00	10,90
Magnesia		Spur	Spur
Kalk		0,23	0,17
Eisenoxyd		0,61	0,67
Kali		0,84	0,91
Natron		0,68	0,68
Glühverlust		7,08	12,82

3) Ein Stück Granit zerfliesst gänzlich in der angewendeten Brennhitze.

jedem Ziegel als Ganzes hergestellt. Bei der Probe a behielten alle drei Fabrikate ihre Form vollständig, doch hatte sich ein deutlicher Schmelz eingestellt, welcher bei Ziegel Nr. 1 entschieden stärker und reichlicher als bei Nr. 2 und 3 war, welche beide sich nahe gleich verhielten. Bei der Probe b waren zurechtgehauene kleine Ziegel völlig noch erhalten; nur waren dieselben von einer dunkelgrauen Schlacke eingehüllt, die abgeflossen, aber sich nicht tiefer eingefressen hatte. Der Ziegel Nr. 1 zeigte auch hier entsprechend der vorigen Prüfung die dickste Schlackenrinde, und während die beiden ersten Ziegel vereinzelte kleine Risschen wahrnehmen liessen, waren bei Nr. 3 solche nicht vorhanden. Zum Vergleiche mit den in Rede stehenden Proben wurde eine solche aus der besten Garnkirker Hohofensteinmasse in demselben Feuer erhitzt; sie ist homogen erweicht, sowie reichlicher abgeflossen und zerklüftet. Schliesslich wurden die feinstgeriebenen Durchschnittsmengen, welche beim Zerreiben merklich knirschten, gleich heftig unverschlossen geglüht; dieselben sind sämmtlich zu einem milchweissen, glänzenden Email zusammengeflossen, welches letztere bei der Probe Nr. 1 etwas durchscheinend und insofern in gewisser Weise als leichtflüssiger zu bezeichnen ist. Der Bruch bietet eine löcherige, bienenzellenähnliche Masse dar. Durch letzteres Verhalten unterscheidet sich vorliegendes Fabrikat charakteristisch von dem besten Dinas.

Die vorstehenden Kaolinchamotten, welche alle drei aus dem natürlichen Material, wie es gegraben wird, mittelst Ziegelmaschine und einfacher Ziegelnachpresse hergestellt worden, sind ausgezeichnet feuerbeständig. Sie sind nicht allein den bestbekannten eigentlichen Chamottesteinen pyrometrisch an die Seite zu setzen, sondern übertreffen viele darunter, wie z. B. den hochgeschätzten Garnkirker Hohofenstein, in entschiedener Weise. Können dieselben auch mit dem allerstrengflüssigsten Dinasstein, nothwendig und in absolutem Sinne den pyrometrischen Gesetzen nach, nicht in Parallele gestellt werden, so widerstehen sie doch einem Temperaturgrade bis zur Schmiedeeisen-Schmelzhitze und in einer höhern fliessen die Ziegel nur ganz äusserlich ab, der bestbewährte ohne auch nur irgend welche Risse oder ein beginnendes Einfressen der Ofenschlacke aufzuweisen. Die Steine sind gut gearbeitet, ja theils mustergiltig und, wie erwähnt, so heftig im Gasofen gebrannt, wie dem Verf. bis dahin in gleicher Weise ein feuerfestes Erzeugniss nicht vorgekommen ist. Temperaturwechsel sollen die Steine sehr gut vertragen. —

Im Orient sowie in Südeuropa werden bekanntlich vielfach Kühlkrüge für Wasser angewendet, sogenannte Alcarazzas, die aus porösem Thon bestehen. Ihre Wirkung ist die, dass kleine Mengen Wasser durch die Poren der Gefässwände dringen und vermöge rascher Verdunstung eine Abkühlung bis um 10 ° C. hervorrufen. In Deutschland haben sich diese Krüge übrigens nicht einführen können und die in Berlin versuchte Nachahmung derselben ist unseres Wissens wieder

aufgegeben worden. Die geologische Reichsanstalt in Wien[1]) hat nun vor einiger Zeit eine Probe porösen Thons von Kum in Persien untersuchen lassen, der zur Anfertigung derartiger Alcarazzas verwendet wird. Dieser Thon ist lichtbraun gefärbt, in Folge eines Gehaltes an Eisenoxydhydrat und wird nach dem Glühen rothbraun; er ist gut plastisch und braust stark mit Säuren in Folge eines beträchtlichen Gehaltes an kohlensaurem Kalk. Es enthalten 100 Theile:

43,41 Kieselsäure
15,13 Thonerde
5,00 Eisenoxyd
26,13 kohlensauren Kalk
0,27 kohlensaure Magnesia
Spuren Alkalien
9,82 Wasser
99,67

Diese Zusammensetzung zeigt nach der in den Verhandlungen der geologischen Reichsanstalt ausgesprochenen Ansicht, in welcher Weise die Porosität der daraus verfertigten Gegenstände entsteht. Der kohlensaure Kalk ist nämlich in sehr feiner Vertheilung in der Masse enthalten, und da die Gefässe wahrscheinlich bei mässiger Temperatur gebrannt werden, so wird durch ein langsames Entweichen der Kohlensäure des Kalkes eine Contraktion der Masse verhindert und bilden sich in dem Scherben viele feine Poren, gleichsam Abzugskanäle der Kohlensäure. Jedenfalls dürfen die aus diesem Thon hergestellten Gefässe nur bei niedriger Temperatur gebrannt werden, da der Thon vermöge seiner Zusammensetzung nur wenig feuerfest sein kann. Hierzu bemerkt Stegmann[2]), dass die Porosität nicht allein durch das Entweichen der Kohlensäure, sondern auch durch den beim Glühen entstehenden Verlust des im Thone chemisch gebundenen Wassers hervorgerufen werde. Die Kohlensäure allein würde die grosse Porosität der Alcarazzas schwerlich vermitteln. Die Bemerkung, dass der Thon von Kum nach dem Glühen rothbraun gefärbt erscheint, stehe im Widerspruche mit den Angaben Seger's, nach denen „eine Gelbfärbung kalkhaltiger Thone noch in deutlicher Weise eintritt, wenn dieselben auf je 1 Proc. Eisenoxyd wenigstens 3 bis 3,5 Proc. kohlensauren Kalk enthalten. Die Gelbfärbung tritt bei um so niedriger Brenntemperatur ein und ist um so heller, je mehr der Gehalt an kohlensaurem Kalk dieses Minimum übersteigt“. Demnach müsste der Thon von Kum zu den entschieden gelb sich brennenden Thonen gehören. Die *Redaktion der Thonindustrie-Zeitung*[3]) dagegen bemerkt, dass die durch Austreibung der Kohlensäure nothwendig entstehende Porenbildung doch nicht so uner-

---

1) Deutsche Industriezeit. 1877 p. 425.
2) Zeitschrift für die gesammte Thonwaarenindustrie 1877 p. 210. (Vergl. ferner Sprechsaal 1877 Nr. 43 p. 342 und Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1877 Nr. 46 p. 365.)
3) Thonindustrie-Zeit. 1877 Nr. 44 p. 353.

heblich sei, da der Kohlensäuregehalt sich auf 13,62 Proc. berechnet. Die durch Austreibung der Kohlensäure entstehenden Porenräume vermehren sich, wie Stegmann richtig bemerkt, um die durch den Wasserverlust sich bildenden Hohlräume. Erwähnt muss dabei werden, dass Thone, die einen so starken Gehalt an kohlensaurem Kalk haben, beim Trocknen nur mässig, beim Brennen fast gar nicht schwinden, so dass dem Thone durch die Schwindung die Porosität nicht wieder verkürzt wird. Wenn in der Notiz der geologischen Reichsanstalt gesagt wird, dass der Thon beim Glühen sich rothbraun färbt, so ist dies wahrscheinlich eine im Platintiegel auf einem Bunsen'schen Brenner gemachte Beobachtung. Hiermit würde sich der von Stegmann gerügte Widerspruch zwischen der Rothbraunfärbung des Thones und den Angaben von Seger ganz zwanglos lösen. Die rothbraune Farbe ist eben die Schwachbrandfarbe stark kalkhaltiger Thone. Gelbfärbung würde bei etwas höherer Temperatur eintreten. Thatsächlich waren die auf der Wiener Weltausstellung in grossen Mengen ausgestellten Alcarazzas, die zum Theil aus jenen Gegenden stammten, sämmtlich gelb. —

Im vorigen Jahresberichte [1]) wurden die Arbeiten von C. Bischof über einen feuerfesten Cement mitgetheilt, der von H. Neuenheuser in Bonn erfunden wurde und gegenwärtig von Franz Coblenzer in Cöln unter dem Namen „plastisches Dinaskrystall“ fabricirt wird. C. Bischof [2]) hat diese Masse, die jetzt angeblich reiner dargestellt wird als früher, nochmals untersucht und gefunden, dass dieselbe ein wesentlich flussmittelfreieres (im speciellern Sinne) und nicht blos ein mehr oder weniger wechselndes, sondern beträchtlich verschiedenartig zusammengesetztes Produkt ist [3]). Das jetzige Material ist deutlich heller gefärbt, graulichweiss mit nur einem Stich ins Graue, fühlt sich durchweg fein, nicht körnig an und färbt stärker (puderartig) ab. Auf einem Messingsieb mit 225 Maschen auf 1 Quadratcentim. bleibt von dem bei aller Feinheit doch knirschenden Mehle nichts Siebgrosses liegen. Erst auf einem Siebe mit 720 Maschen verbleibt ein Rückstand von 3,4 Proc., bestehend aus ganz gleich feinem Streusand, der unter der Lupe klare, durchscheinende runde Quarzkörnchen mit nur wenigen schwarzen Pünktchen wahrnehmen lässt. Mit Wasser digerirt, reagirt die Masse gleichfalls schwach, doch deutlich alkalisch, und wird eine geringe Menge Kalk nebst Kieselsäure ausgezogen. Mit Salzsäure übergossen, zeigt sich keine Bläschenentwickelung; sie ist nur vereinzelt in

1) Jahresbericht 1876 p. 673.

2) C. Bischof, Dingl. Journ. CCXXII p. 570; Thonindustrie-Zeit. 1877 Nr. 10 p. 77; Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1877 Nr. 4 p. 28; Sprechsaal 1877 Nr. 3 p. 17; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 47; Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVII Nr. 10 p. 475.

3) Uhland's Maschinenconstrukteur 1877 p. 99 und Hess. Gewerbebl. 1877 Nr. 9 p. 70 bringen gleichfalls Notizen über das Dinaskrystall.

dem geringen Streusandrückstand zu bemerken. Die mit Wasser angemachte Masse gibt wie früher einen bildsamen, an der Luft jedoch in kurzer Zeit thonharten Teig, dessen Formbarkeit eine noch vermehrte ist. Das specifisch leichtere oder voluminösere Material erfordert etwas mehr Wasser zur Durchfeuchtung, gibt aber dann eine mehr homogene, kittähnliche Masse, geeignet zu jeder gewünschten scharfkantigen wie zarten Formgebung. Entsprechend der grösseren Wasseraufnahme schwindet auch dieser feinere Cement ein wenig mehr. Während für das frühere Material bei völliger Austrocknung bis zu 170° die Schwindung = 4,5 bis 5 Proc. linear gefunden wurde, beträgt sie bei dem jetzigen reichlicher durchfeuchteten Material 5 bis 5,5 Proc. Vermindert man den Wasserzusatz etwa von 18 bis auf 14 Gewichtsprocent und noch mehr, so ist die Schwindung eine entsprechend geringere und kann bis auf 3 und selbst 2 Proc. herabsinken. Wird die hellere, feinkörnige und dichte, getrocknete Masse bis zur hellen Rothglut erhitzt, so verhält sie sich namentlich hinsichtlich der Unveränderlichkeit des Volums, der Abwesenheit von Rissen und Sprüngen ganz gleich; sonst erscheint sie ein wenig fester gebrannt und ist der Bruch von gleichmässigem Aussehen. Wird der Hitzgrad höher gesteigert und die Proben einer Temperatur ausgesetzt, in welcher ein beigefügter Gusseisensplitter wulstförmig zusammenfloss, so lässt der neue Cement wie der frühere keine Anzeichen von Schmelzung wahrnehmen. Der Bruch zeigt keine verkittete, sondern eine mürbe, einsaugende Masse. Vermehrt man den Hitzgrad bis zur Schmelzhitze von Gussstahl, so dass ein mitgeglühter Gussstahlsplitter abzufliessen beginnt, so erscheinen die Proben für das unbewaffnete Auge noch unverändert; dagegen sind sie unter der Lupe und namentlich im Sonnenlichte mit feinstem, glänzendem Schmelz überzogen. Bei dem jetzigen Cement tritt dieser Schmelz in stärkerem Grade auf. Der Bruch zeigt jetzt eine verdichtete, ölige Masse; früher ergab sich eine losere, körnige Masse, welche beim Zerschlagen stäubt.

Der Versuch wurde wiederholt und zwar unter Erhöhung des Hitzgrades, so dass der mitgeglühte Gussstahlsplitter ohne sichtbaren Rest zusammenfloss; die Proben waren nun glasirt, die jetzigen mehr als die früheren, doch ist die Form der beiden noch gut erhalten. Wurde endlich die Prüfungshitze so weit getrieben, dass ein in einer Thonerdekapsel eingeschlossener Platindraht zur Kugel zusammenfloss, so war die neue Cementprobe aussen stark glasirt, glasglänzend, innen löcherig-höhlig, rundblasig. Gegenüber dem ältern Cement gibt sich eine grössere Schmelzbarkeit durch den reichlichen Glanz aussen wie grössere Blasigkeit innen zu erkennen. Noch augenfälliger tritt dieser Unterschied hervor, wenn vorher beide Materialien auf das Allerfeinste zerrieben werden; alsdann hat sich bei derselben heftigen Erhitzung der jetzige Cement völlig ausgebreitet als ein glasig-glänzendes Email, während bei dem frühern noch einigermaassen die Form erhalten war. Die chemische Analyse ergab:

Kieselsäure	86,42
Thonerde	9,33
Eisenoxyd	0,86
Kalk	0,34
Magnesia	0,22
Alkali (als Kali berechnet)	0,37
Glühverlust	2,40
	99,94

Die eigentlichen Flussmittel: die alkalischen Erden nebst dem Eisenoxyd und Alkali, welches letztere dieses Mal nebst der Magnesia bestimmt wurde, haben um mehr als die Hälfte abgenommen. Anderseits hat die Menge der Thonerde sehr bedeutend, fast genau um das Doppelte, zugenommen. Der Gehalt an Kieselsäure hat sich um 1 Proc. vermindert. Das jetzige sehr gleichartige, feinkörnige, an eigentlichen Flussmitteln im Wesentlichen freiere, dagegen an Thonerde bedeutend reichere Material, nimmt pyrometrisch eine noch etwas tiefere Stellung ein. Wenn auch durch den geringern Gehalt an eigentlichen Flussmitteln eine Erhöhung der Schmelzbarkeit eingetreten ist, so wird doch durch den so sehr vermehrten Thonerdegehalt, welcher doch lange noch nicht eine basische Verbindung erreicht, dieser Gewinn mehr als ausgeglichen. Wie schon oben näher dargelegt worden, hält sich indess das Material in bis zur Gusseisen- ja Gussstahlschmelzhitze gesteigertem Hitzgrade ausgezeichnet. —

H. E. Benrath[1]) lieferte eine sehr interessante Entwickelungsgeschichte der Fabrikation der Dinasteine[2]) und Quarzitziegel.

C. Schlickeysen[3]) construirte eine vertikale Röhrenpresse. Während man Thonröhren von geringerm Durchmesser (z. B. Drainröhren) auf Pressen herstellt, welche dieselben in *horizontaler* Richtung aus dem Mundstück hervorpressen, wobei sich die Röhren auf einen Rolltisch fortbewegen, werden die Röhren von grösserem Durchmesser, wie sie für Wasserleitung und Kanalisation jetzt vielfach benutzt werden, mittelst Pressen hergestellt, aus welchen das Rohr in vertikaler Richtung, abwärts aus dem Mundstück hervortritt; ein Rohr von grösserem Durchmesser würde sich nämlich bei der Fortbewegung in horizontaler Richtung theils durch das Eigengewicht des Thons, theils durch die Berührung mit den Laufrollen des Abschneidetisches flach drücken. Ferner kommt noch der Umstand hinzu, dass die Röhren grösseren Kalibers an einem Ende meistens mit einer Muffe zum Ineinanderstecken versehen werden, welche die Fortbewegung auf einem Rolltisch offenbar unmöglich macht. Aus diesen Gründen werden die

---

1) H. E. Benrath, Sprechsaal 1877 Nr. 19 p. 133; 20 p. 140.

2) Jahresbericht 1862 p. 380, 703; 1866 p. 337; 1870 p. 301, 318; 1871 p. 486; 1872 p. 417; 1873 p. 519; 1874 p. 615.

3) C. Schlickeysen, Dingl. Journ. CCXXV p. 425; Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1877 Nr. 13 p. 99.

grösseren Röhren in vertikaler Richtung aus dem Mundstück gepresst und zwar meistens nur ein Rohr zur Zeit, während von den engen Drainröhren gleichzeitig mehrere aus dem (horizontalen) Mundstück hervortreten. Die hauptsächlichste Eigenthümlichkeit der in Rede stehenden Presse, gegenüber den englischen Pressen für denselben Zweck, besteht darin, dass erstere das Thonrohr direkt mittelst des Thonschneiders aus dem Mundstück hervorpresst, während bei den englischen Pressen der Druck durch einen sich abwärts bewegenden Stempel ausgeübt wird; die Methode Schlickeysen's ist zur Erzeugung dichter und homogener Röhren jedenfalls die günstigere. Das Rohr wird während seines Austritts aus dem Mundstück durch eine Tischplatte getragen, welche in vertikaler Richtung beweglich ist und sich durch das Gewicht des Rohrs senkt; dieselbe wird mittelst einer nach unten gerichteten Stange vertikal geführt und ist mit zwei Gegengewichten versehen, wie aus den Figuren ersichtlich. Wenn das Rohr in der gewünschten Länge ausgetreten ist, wird es durch einen in horizontaler Richtung beweglichen, gespannten Draht abgeschnitten. Die Herstellung der Muffe geschieht in der Weise, dass bei Beginn des Austritts des Rohrs aus dem Mundstück ein Kern vom Durchmesser der lichten Weite der Muffe central unter das Mundstück gestellt wird; durch diesen Kern wird das austretende Rohr erweitert und so die Muffe gebildet; demnächst wird der Kern wieder entfernt und das Rohr setzt sich nun in der Weite des Mundstücks an die eben gebildete Muffe an. Die Maschine kann auch an die Tragbalken eines Bodens oder an zwei gusseiserne Böcke angeschraubt werden, so dass der untere Theil frei hängt. Das Gewicht einer Maschine zur Herstellung von Röhren bis zu 0,50 Meter lichter Weite beträgt circa 900 Kilogrm., der Kraftbedarf etwa 4 Pferdestärken; grössere Maschinen derselben Construktion werden ebenfalls gebaut und zwar für Röhren bis zu 1 Meter lichter Weite. —

Von Murray's Patent-Ziegelpresse, die in der allgemeinen Anordnung eine gewisse Aehnlichkeit mit der Sachsenberg'schen Presse hat, liefert die Töpfer- und Ziegler-Zeitung [1]) eine durch Abbildungen illustrirte Beschreibung. Die Presse ist durch Gebrüder Behr in Dresden-Plauen zu beziehen. L. Ramdohr [2]) gab eine Beschreibung der Ziegelmaschine von Gebrüder Chambers und Comp. in Philadelphia, die das Ziegelmaterial frisch aus der Erde kommend verarbeitet. Der Thonschneider bietet nichts Neues dar, dagegen ist die Anordnung der Schnecke (wie aus einer der Beschreibung beigefügten Abbildung hervorgeht) beachtenswerth. Der Thonstrang entspricht in seinem Querschnitt dem eines Ziegelsteines (abweichend von unseren deutschen Pressen); es wird mithin stets je eine Ziegelsteinlänge vom Strange abgeschnitten. Die Abschneidevorrichtung ist neu, sie besteht

1) Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1877 Nr. 9 p. 68.
2) L. Ramdohr, Polyt. Review 1876 II p. 6; Dingl. Journ. CCXXIII p. 46.

aus einer stählernen Klinge, welche hochkantig und in einer Spirallinie auf einer Trommel sitzt. Von dem Abschneidetische gelangen die Steine auf einen endlosen Gurt, der sie durch eine Staub- und Sandkammer führt, in welche durch einen Luftstrom eine Wolke von Staub oder Sand getrieben wird. Die Leistungsfähigkeit der Maschine ist 50—80 Stück per Minute und 25,000 bis 30,000 Stück pro Tag von 10 Stunden. J. Hausding[1]) construirte einen Dachziegelapparat, das ist eine maschinelle Vorrichtung zur fabrikmässigen Herstellung von Dachziegeln, sogenannten Biberschwänzen oder Flachwecken. Die Ausführung dieser Apparate hat C. Schlickeysen in Berlin übernommen.

Der „Sprechsaal" [2]) bringt die durch Abbildungen erläuterte Beschreibung eines von Gregg construirten continuirlichen Ziegelofens. J. Dunnachie[3]) (in Glenboig) gibt eine Beschreibung der Fabrikation der feuerfesten Ziegel in Schottland. Unter dem Namen Ascanialith stellt H. Jannasch[4]) (in Bernburg) Formsteine aus säurefestem Material dar, die sich u. A. besonders für den Bau von Gloverthürmen eignen.

Die Anflüge an Terracotten machte H. Seger[5]) zum Gegenstand einer eingehenden Untersuchung. Unter allen denjenigen Erscheinungen, welche die Herstellung reinfarbiger Verblendsteine und Terracotten erschweren, gehören unzweifelhaft die geringen salzartigen Auswitterungen, welche sich namentlich an den hervorragenden Theilen geformter oder modellirter Gegenstände während des Trocknens bilden, zu den schwierigst zu beseitigenden, um so mehr, da sie oft erst nach dem Brande sichtbar werden. Nach dem Verf. nun treten diese Auswitterungen desto stärker auf, je langsamer der Trockenprocess verläuft und zwar namentlich an den dichtern und werthvollern Ziegelfabrikaten. Nicht nur das zum Erweichen der Thone verwendete Wasser, sondern auch die Thone selbst, namentlich die fettern, enthalten Salze; diese werden beim Trocknen mit dem verdunstenden Wasser allmälig an die Oberfläche der Thone geführt und bleiben hier als staubige Ueberzüge oder in mikroskopisch kleinen Krystallen zurück. Unter den verschiedenen Thonschichten, welche auf den Siegersdorfer Werken zur Herstellung von Verblendern und Terracotten Verwendung finden, sind zwei Schichten eines aschgrauen (A) und eines schwärzlichen Thones (B) beobachtet worden, welche erfahrungsmässig die besprochene üble Eigenschaft zeigen, und die deswegen für die Herstellung besserer Fabrikate von den übrigen nicht mit Salzen behafteten Materialien schon in der

---

1) J. Hausding, Dingl. Journ. CCXXVI p. 351.
2) Sprechsaal 1877 Nr. 3 p. 18.
3) J. Dunnachie, Iron 1876 VIII p. 588; Dingl. Journ. CCXXV p. 583; Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1877 Nr. 45 p. 356.
4) H. Jannasch, Thonindustrie-Zeit. 1877 p. 87; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 58.
5) H. Seger, Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1876 p. 249; Dingl. Journ. CCXXIV p. 461.

Grube sorgfältig auszuhalten sind. Dieselben zeigen im unverarbeiteten Zustande bei längerm Liegen an der Luft an den Ecken und Kanten der Stücke deutliche salzige Ausblühungen. Um die Natur dieser Ausblühungen kennen zu lernen, wurde je eine grössere Quantität des Thones mit destillirtem Wasser ausgekocht und nach dem Absetzen die völlig geklärte Flüssigkeit zur Trockne eingedampft. Die Analyse dieser Salzmasse ergab folgende Zusammensetzung:

	A.	B.
schwefelsaurer Kalk	27,84	Spur
„ Magnesia . . .	33,30	13,26
„ Eisenoxyd . . .	15,55	72,20
„ Thonerde . . .	1,39	7,25
„ Alkalien	8,82	2,32
organische Substanz	5,41	Spur
Wasser und nicht bestimmte Stoffe	5,67	4,94
	100,00	100,00

Dass die im Steine enthaltenen löslichen Salze wirklich durch den Trocknungsprocess an der Oberfläche concentrirt werden, zeigt die Untersuchung eines ordinären, mit Hilfe dieser Materialien dargestellten Steines, welcher an seiner Oberfläche im lufttrocknen Zustande graue warzenartige Krystallausscheidungen zeigte. Die äussere, etwa 0,5 Millimeter dicke Schicht hatte einen Schwefelsäuregehalt von 1,51, das Innere des Steines aber nur 0,70 Proc. Nimmt man den Schwefelsäuregehalt der löslichen Salze des Thones nach den obigen Analysen zu 55 Proc. an, so entspräche dies einem Gehalt an löslichen, die Auswitterung verursachenden Stoffen an der äussern, 0,5 Millim. dicken Schicht von 2,75, im Innern des Steines 1,27 Proc. —

C. *Cement.*

R. Dyckerhoff[1]) (Besitzer der Portlandcementfabrik Amöneburg bei Biebrich a. Rh.) äusserte sich über Prüfungsmethoden von Portlandcement in folgender Weise: In mehreren Fachblättern sind Festigkeitsresultate von Portlandcementprüfungen veröffentlicht worden, die in hohem Grade differiren. Die grossen Unterschiede, welche besonders bei den Resultaten über reinen Cement in die Augen fallen, sind sehr häufig nicht durch die Qualität der Waare, sondern durch die Prüfungsmethode hervorgerufen, da man nämlich mit einem und demselben Cement, je nach der Prüfungsmethode, ebensowohl 25 Kilo, wie 50 Kilo Zugfestigkeit pro Quadratcentim. constatiren kann. Darnach ist es von grossem Interesse, die verschiedenen Prüfungsmethoden in Vergleich gezogen zu sehen.

Einen wie hohen Werth man auch der eingehenden wissenschaftlichen Prüfung beilegen muss, insofern dieselbe über alle Eigenschaften eines aus gewissen Rohmaterialien hergestellten Cements Aufschluss gibt, so kann dieselbe doch der Baupraxis keinen Anhalt dafür abgeben, ob eine Fabrik regelmässig guten Cement liefert, ebensowenig wie die praktische Prüfung einzelner Proben dies kann. Gewissheit hierüber kann nur durch fortgesetzte Controlproben erlangt werden und hierzu ist nur eine einfache Prüfungsmethode verwendbar, welche gestattet, in möglichst kurzer Zeit ein Urtheil zu gewinnen. Das Bedürfniss nach einer einfachen Controlprobe machte sich zuerst in Frankreich und England und später in Deutschland geltend. Durch die mannichfachsten Prüfungsarten suchte man sich über die Eigenschaften des Cements zu unterrichten; die meisten der versuchten Methoden waren jedoch theils zu zeitraubend, theils zu unzuverlässig und erfüllten somit nicht ihren Zweck. Dem Ingenieur J. Grant in London gebührt das Verdienst, im Jahre 1858 exakte und systematisch fortgesetzte Versuche über Festigkeit des zu seinen Bauten verwendeten Cements begonnen und später veröffentlicht zu haben[2]). Grant prüfte auf Zugfestigkeit und bestimmte diese an Probekörpern

---

1) R. Dyckerhoff, Notizblatt des deutschen Vereins etc. 1876 Nr. 4 p. 313; Thonindustrie-Zeit. 1877 Nr. 21, 22 und 23; Deutsche Bauzeit. 1877 Nr. 38 p. 213; daraus in Deutsche Industrie-Zeit. 1877 p. 253 und Dingl. Journ. CCXXV p. 565.

2) Experiments on the strength of Cement, London 1875.

von 5,7 Quadratcentim. Querschnitt mittelst eines von ihm construirten, zweckdienlichen Zerreissungsapparats. Die Probekörper wurden in Metallformen angefertigt, welche auf einer Metallplatte ruhen. Als Norm für die Güte des zu verwendeten Cements diente Grant während einer längern Reihe von Jahren diejenige Zugfestigkeit, welche reiner Cement nach 7tägiger Erhärtung — 1 Tag an der Luft, 6 Tage unter Wasser — erreicht. Als Grant in Folge der Fabrikationsfortschritte später eine immer bessere Waare geliefert erhielt, fand er, da er neben der ständigen, vor dem Verbrauch des Cements ausgeführten 7-Tagsprobe seine Versuche auch auf längere Zeit, in einzelnen Fällen bis zu 10 Jahren, ausdehnte, dass beim Vergleich verschiedener Cemente die 7-Tagsprobe nicht mehr maassgebend sei, dass vielmehr anfangs langsam erhärtende und daher nach 7 Tagen eine relativ geringe Festigkeit zeigende Cemente andere Cemente mit sehr hoher Anfangsfestigkeit später übertreffen können. Grant sah sich hierdurch im folgenden Jahre veranlasst, in den Contrakten die Minimalfestigkeit, welche der abgelieferte Cement haben soll, für eine Erhärtungsdauer von 4 Wochen vorzuschreiben; er lässt zwar die 7-Tagsprobe ebenfalls noch ausführen und schreibt für dieselbe eine Minimalfestigkeit vor, betrachtet sie aber nur als eine Vorprobe und verwirft einen Cement, der die 7-Tagsprobe nicht bestanden hat, erst dann, wenn derselbe auch bei der 28-Tagsprobe die vorgeschriebene Festigkeit nicht erreicht. Zu ganz ähnlichen Resultaten gelangte auch der englische Ingenieur Colson in Folge seiner ausgedehnten Prüfungen, welche er mit Cementen aus verschiedenen Fabriken bei den Hafenbauten in Portsmouth verwendete [1]).

Auch in Deutschland hat man sich bei der praktischen Prüfung von Cement für die Bestimmung der Zugfestigkeit entschieden; man benutzte dabei die Grant'schen Apparate und Formen, die entweder im Original von England bezogen oder in Deutschland nachgebildet wurden. Die hohen Kosten, beziehentlich theilweise die mangelhafte Nachbildung verhinderten indess die allgemeine Einführung jener Apparate und es ist das Verdienst von Michaëlis in Berlin, einen relativ billigen und dabei praktischen Zerreissungsapparat (Hebelapparat mit 50facher Uebersetzung) und eine dazu geeignete Form der Probekörper mit 5 Quadratcentim. Querschnitt der Bruchfläche eingeführt und damit eine allgemeinere Prüfung von Cement in Deutschland angebahnt zu haben. Apparate und Formen haben sich bewährt. Michaëlis war ferner bemüht, die 7-Tagsprobe mit reinem Cement als die entscheidende einzuführen. Während aber Grant die Probekörper auf undurchlässiger Unterlage anfertigt, empfiehlt Michaëlis hierzu eine absaugende Unterlage aus Gyps oder schwach gebrannten Ziegelsteinen, wodurch jedoch die Festigkeitsresultate wesentlich andere werden.

1) Experiments on the Portlandcement used in the Portsmouth Dockyard Extension Works by Chs. Colson. Excerpt, Minutes of Proceedings of the Inst. of Civ. Engineers.

Es sind nun innerhalb der letzten 20 Jahre zahlreiche Versuche mit Portlandcement, auch in Deutschland, ausgeführt und veröffentlicht worden. Während man in England fast ausschliesslich die Prüfung des reinen Cements cultivirte, vielleicht in der Annahme, dass die dort aus gleichen Rohmaterialien nach dem gleichen Fabrikationsverfahren dargestellten Cemente sich auf einheitliche Weise beurtheilen lassen, hat man in Deutschland schon seit längerer Zeit damit begonnen, neben dieser Probe auch Prüfungen mit Sandmischung vorzunehmen, und es ergeben sich aus allen derartigen Versuchen, wahrscheinlich in Folge der Verschiedenartigkeit der Rohmaterialien, folgende Schlüsse:

α) Die Erhärtung geht bei verschiedenen Cementen mehr oder weniger rasch vor sich, d. h. ein Cement, welcher nach 7 Tagen ein geringeres Bruchgewicht liefert als ein andrer, kann diesen schon nach einigen Wochen wesentlich übertreffen;

β) Verschiedene Cemente verhalten sich hinsichtlich ihrer Bindekraft zu Sand verschieden, so zwar, dass ein Cement, der, in reinem Zustand geprüft, ein besseres Resultat ergibt als ein anderer, mit Sand gemischt, eine geringere Festigkeit zeigen kann als dieser.

Während der Erfahrungssatz unter α) in den oben erwähnten englischen Versuchen seine Bestätigung findet und während von demselben neuerdings auch praktische Nutzanwendungen gemacht werden, ist dem wichtigen Satze unter β) bisher nicht diejenige Beachtung geschenkt worden, welche ihm zukommt. Letzteres mag seinen Grund darin haben, dass man die Begriffe „Festigkeit“ und „Bindekraft“ bisher nicht streng genug unterschieden hat. Verf. glaubt aus seinen Beobachtungen schliessen zu sollen, dass ein Cement in reinem Zustande besonders dann eine sehr hohe Festigkeit zeigt, wenn er vorzugsweise die Eigenschaft besitzt, sich dicht abzulagern, wie dies namentlich bei sehr langsam bindenden Cementen geschieht. Es ist aber keine nothwendige Folge, dass ein solcher Cement auch die höchste Bindekraft besitzt, weil die Bindekraft durch andere Eigenschaften des Cements bedingt wird. Die Erhärtung von reinem Cement und diejenige einer Mischung aus Cement und Sand verlaufen nämlich offenbar unter verschiedenen Bedingungen; es liegt daher kein Grund zu der Annahme vor, dass die Festigkeitsresultate der beiden Erhärtungsprocesse bei allen Cementen einander proportional seien. Nicht die Festigkeit, sondern die Bindekraft des Cements zu Sand und Stein bedingen aber seinen Werth. Es darf daher die Werthbestimmung der im Handel vorkommenden Cemente nicht durch eine Festigkeitsbestimmung des reinen Cements, sondern sie muss durch Prüfung der Bindekraft der Cemente zu Sand erfolgen. Hierzu ist ein hoher Sandzusatz erforderlich, weil Cemente bei 1 und 2 Theilen Sandzusatz noch nahezu gleiche Resultate ergeben, bei höherm Sandzusatz dagegen in der Probe wesentlich von einander abweichen können.

Da nun, wie in (α) bemerkt, die Erhärtung verschiedener Cemente mehr oder weniger rasch voran schreitet, so kann auch eine 7-Tagsprobe mit Sandzusatz noch kein richtiges Bild von der Bindefähigkeit verschie-

dener Cemente geben; es muss sonach eine contraktlich vorzuschreibende Minimalfestigkeit sich auf eine längere Erhärtungsfrist beziehen. Es liegt in der Natur der Sache, dass für die Baupraxis die kürzest mögliche Frist, nach welcher beim Vergleich verschiedener Cemente ein einigermaassen sicheres Urtheil über deren Bindefähigkeit zu erlangen ist, die geeignetste sein muss. Als solche ist eine Erhärtungsdauer von 4 Wochen zu bezeichnen. Die in den „Normen" für Prüfung und Werthstellung von Portlandcement festgestellte Prüfungsmethode betrachtet mit Recht die Zugfestigkeit nach 28 Tagen Erhärtung (1 Tag an der Luft und 27 Tage unter Wasser) und zwar aus einer Mischung von 1 Gewichtstheil Cement mit 3 Gewichtstheilen eines durch 2 Siebe (eines von 60, das andere von 120 Maschen pro Quadratcentim.) gewonnenen Normalsandes, als die allein entscheidende Probe, welche Lieferungsabschlüssen zu Grunde zu legen ist. Zur Controlirung der Gleichmässigkeit der Güte eines und desselben Cements wird jedoch die 7-Tagsprobe benutzt werden können, nachdem das Verhältniss der 7-Tagsfestigkeit zur 28-Tagsfestigkeit bei Zusatz von 3 Theilen Sand an dem betreffenden Cement ermittelt worden ist. Die Aufstellung allgemein giltiger Minimalzahlen für reinen Cement nach 1 und 4 Wochen und für Sandmischung nach 7 Tagen neben der entscheidenden 28-Tagsfestigkeit ist dagegen werthlos.

Zur Beurtheilung der Prüfungsmethoden mit Bezug auf einen der wesentlichen Faktoren, die Anfertigung der Probekörper, ist etwa Folgendes anzuführen. Wenn schon die blosse Verschiedenartigkeit der Form der Probekörper und der Zerreissungsapparate Differenzen in den Festigkeitsresultaten hervorbringt, so sind doch diese verschwindend klein gegenüber denjenigen Unterschieden, welche durch die Behandlung des Cements bei Anfertigung der Probekörper hervorgerufen werden können. Am frappantesten treten naturgemäss die Differenzen beim reinen Cement auf. Bei der Prüfung der auf der Metallplatte angefertigten Probekörper gelangt man zu sehr verschiedenen Resultaten, je nachdem der Cement mit mehr oder weniger Wasser angemacht wird. Um unabhängig von dem Einfluss des Wasserzusatzes zu sein, empfahl Michaëlis die Benutzung einer absaugenden Unterlage, in der Unterstellung, dass hierbei alle Cemente zu einem dünnen Brei, gleichviel mit wie hohem, wenn nur gleichmässigem Wasserzusatz, angemacht werden können, da die absaugende Unterlage das überschüssige Wasser absorbiren werde. Nachdem nun während längerer Zeit vielfach nach dieser Methode geprüft worden war, ohne dass man sich der angestrebten Gleichmässigkeit genähert hätte, constatirte C. Heintzel, dass die Annahme von Michaëlis eine irrige sei, dass vielmehr auch beim Gebrauch der absaugenden Unterlage der Wasserzusatz einen beinahe ebenso grossen Einfluss ausübe, wie bei der undurchlässigen Unterlage. Indess zeigte die Absaugemethode noch andere grössere Missstände. Von einer einheitlich einzuführenden Prüfungsmethode muss in erster Linie verlangt werden, dass dieselbe übereinstimmende Resultate ergibt, unabhängig davon, an welchen Stellen derselbe Cement der Prüfung unterworfen wird, und ferner, dass

sie eine gerechte Beurtheilung ungleicher Waare gestatte. Diesen wesentlichsten Anforderungen genügt die Absaugungsmethode nicht. Zuförderst ist gegen die Methode einzuwenden, dass sie, was Gleichmässigkeit der Resultate betrifft, viel zu wünschen übrig lässt und dass es nur bei langer Uebung gelingt, übereinstimmende Zahlen zu erhalten. Dyckerhoff hat sich sowohl durch zahlreiche eigene Versuche, wie durch Vergleiche der an verschiedenen Versuchsstellen gewonnenen Resultate überzeugt, bis zu welchem Grade der individuelle Einfluss bei Anfertigung der Probekörper gehen kann, und es mögen nur die folgenden Zahlen hier Raum finden. Dyckerhoff erhielt vor Jahresfrist für einen norddeutschen, ausgezeichneten Cement bei Herstellung der Probekörper auf einer Marmorplatte eine Festigkeit bei reinem Cement:

nach 7 Tagen von 21,7 Kilo, nach 28 Tagen von 33,0 Kilo.

Bei Anwendung der Absaugemethode dagegen wurde erhalten bei schwachem Einrütteln in die Formen:

nach 7 Tagen 25,8 Kilo, nach 28 Tagen 38,4 Kilo,

bei längerem Rütteln:

nach 7 Tagen 39,6 Kilo, nach 28 Tagen 45,2 Kilo.

Heute jedoch, wo ihm die sogenannten kleinen Vortheile bei der Anfertigung der Probekörper geläufiger geworden sind, findet er mit derselben Cementsorte bereits nach 7 Tagen eine Festigkeit von 50 Kilo, ohne dass indess (wie dies aus der Prüfung bei Sandzusatz hervorgeht) die Qualität des in Rede stehenden Cements sich verbessert hätte.

Ein weiterer Uebelstand der Absaugemethode besteht darin, dass Gypsplatten oder Backsteine keine sich gleich bleibenden Materialien sind, wie sie eine exakte Prüfungsmethode erfordert. In Folge der Wasserabsorption und des Absetzens von Cementtheilen auf der Oberfläche vermindert sich die Wirksamkeit der Platten; sie müssen getrocknet und von Zeit zu Zeit auch abgehobelt werden, wobei es fraglich bleibt, ob die so hergerichteten Platten stets eine gleich starke Wirksamkeit haben werden. Es liegt daher stets das Gefühl der Unsicherheit darüber vor, ob die Proben auch immer unter den nämlichen Bedingungen angefertigt wurden. Der am schwersten wiegende Fehler der Absaugemethode ist jedoch der, dass die Bindezeit des Cements die Festigkeitsresultate in einer Weise beeinflusst, dass man zu falschen Schlüssen gelangen muss, so zwar, dass sehr langsam bindende Cemente zu günstig, rasch bindende zu ungünstig beurtheilt werden.

Vergegenwärtigt man sich den Vorgang, welcher bei Anfertigung der Probekörper auf absaugender Unterlage stattfindet, so leuchtet ein, dass durch Wasserabsorption von Seite der Unterlage Raum für mehr Cementmasse geschaffen wird, dass also von selbst, auch ohne weiteres Zuthun des Operirenden, die Formen mehr Cement aufnehmen werden, als bei undurchlässiger Unterlage, durch die eine Wegnahme von Wasser nicht stattfindet. Die Probekörper werden also schwerer und vor Allem dichter ausfallen, und kommt dann noch das Klopfen an die Formen hinzu, so wird dadurch die Dichtigkeit und somit das Bruchgewicht

ganz bedeutend erhöht. Nun liegt es aber in der Natur sehr langsamer, z. B. erst in mehreren Stunden abbindender Cemente, eben weil sie langsam erstarren, mehr Wasser als andere Cemente abzugeben, mithin sich dichter abzulagern und dadurch ungemein hohe Bruchgewichte zu liefern. Bei Cementen von $^1/_2$ bis 1 Stunde Bindezeit ist dies schon weit weniger der Fall und rasche Cemente gerathen in Folge des raschen Erstarrens derart in Nachtheil, dass dieselben nach der Absaugemethode sogar niedrigere Bruchgewichte liefern können, als bei Anwendung einer undurchlässigen Unterlage von Metall oder Stein. Es ist somit die Absaugemethode nur zur Beurtheilung eines und desselben bekannten Fabrikats und bei der Prüfung durch dieselbe Hand, nicht aber zur Vergleichung verschiedener, namentlich in der Bindezeit stark differirender Cemente verwendbar. Alle nach der Absaugemethode erhaltenen Festigkeitszahlen fallen wesentlich höher (bei reinem Cement bis zu 100 Proc. und darüber) aus, als bei Anwendung undurchlässiger Unterlagen, und zwar sind diese höheren Bruchgewichte vorzugsweise der grösseren Dichte der Probekörper zuzuschreiben. Wie diese Methode mit reinem Cement höhere Festigkeitszahlen liefert, so werden danach auch mit Sandmischungen beträchtlich höhere Resultate erhalten als nach der gewöhnlichen Methode, ja selbst das blosse Absetzen der auf der Marmorplatte eben erst angefertigten Probekörper auf eine Gypsplatte bewirkt schon eine um mehrere Kilogramm höhere Festigkeit, und es kann letztere Thatsache offenbar nur darin ihren Grund haben, dass durch die absaugende Kraft der Gypsplatte die Dichtigkeit der Probekörper erhöht wird. —

H. Frühling[1]) beschreibt in einer längeren Abhandlung über „die Festigkeitsprüfung der Cemente" den von ihm construirten Festigkeitsapparat zur Prüfung der Cemente, der von dem Mechaniker Schickert in Dresden zu beziehen ist. Im Uebrigen sei auf die Arbeit verwiesen.

C. Heintzel[2]) (in Lüneburg) äussert sich über die Glasprobe zur Prüfung auf Treiben des Cements. Nach Michaëlis wird diese Probe in der Weise ausgeführt, dass man Cementbrei in die Gläser eingiesst und durch wiederholtes Aufstossen auf eine etwas nachgiebige Unterlage, oder indem man die das Glas fest fassende Hand häufig kräftig mit dem Ballen aufschlägt, die Luft möglichst auszutreiben sucht, um entstandene Hohlräume zu beseitigen. Das Glas wird, nachdem es einige Tage an der Luft gestanden hatte, in Wasser gelegt und abwechselnd in Luft und Wasser seinem Schicksal überlassen. Bauschinger modificirt das Verfahren dahin, dass er nur so viel Wasser zum Cement setzt, bis eine plastische Masse resultirt, welche man ballen kann. Diese Masse wird portionsweise in 3 — 4 Theilen in die Gläser eingetragen, wobei man mit der einen Hand das Glas auf die flache Hand so lange aufstösst, bis die Cementmasse eine horizontale, etwas

---

1) H. Frühling, Dingl. Journ. CCXXIV p. 487.
2) C. Heintzel, Thonindustrie-Zeit. 1877 Nr. 43 p. 344; 44 p. 353.

mit Wasser bedeckte Oberfläche zeigt. Wird nun der Glasmantel bei dieser Behandlung nach kürzerer oder längerer Zeit durch Sprünge zerstört, so ist in den allerhäufigsten Fällen eine wirkliche Volumenvermehrung des Cementes der Grund gewesen, wenn auch nicht in Abrede gestellt werden kann, dass es Wassergläser gibt, welche schlecht gekühlt und von ungleicher Glasstärke eine so ungleiche Spannung ihrer Moleküle besitzen, dass dieselben allein schon bei schnellen Temperaturveränderungen springen. Bei der Volumenvermehrung des Cementes aber ist wohl zu beachten, dass dieselbe einmal bedingt sein kann durch die gefährliche Eigenschaft des Treibens, wenn der Cement zu kalkreich gearbeitet, zu leicht gebrannt oder die Rohmischung nicht gleichmässig genug hergestellt wurde, zum Andern aber kann dieselbe, wenn schon in geringem Grade auftretend, resultiren aus der vollständig ungefährlichen Eigenschaft des Wachsens, einer Eigenthümlichkeit, welche unter gewissen Verhältnissen jedem Cement auch dem besten, beiwohnt. Die Behauptung, dass jeder Cement im Laufe seiner Erhärtung eine Volumenvermehrung erleiden kann, mag überraschen; sie ist aber durch die Praxis bestätigt, durch wissenschaftliche Messung erwiesen und ist durch eine einfache Betrachtung als naturgemäss zu begründen. Das Cementmehl des Handels ist ein Gemenge chemisch gleichartiger, physikalisch aber sehr ungleichartiger Partikeln. Nur 50 — 60 Proc. desselben ist wirklich feines Staubmehl, das ein Sieb von 5000 Maschen pro Quadratctm. passirt; 30 — 20 Proc. ist feines Pulver, das auf diesem Siebe zurückgehalten wird, aber durch ein Sieb vom 900 Maschen pro Quadratctm. geht, und der Rest von 20 Proc. ist gröberes Pulver, welches auf dem 900 Maschen-Sieb liegen bleibt. Naturgemäss werden die feineren Partieen beim Anmachen des Cementes mit Wasser der Hydratisation zuerst unterliegen und einen festen Cementkörper gebildet haben, ehe die feinen und groben Körner durch Wasser auch nur oberflächlich angegriffen sind. Tritt im Laufe der Zeit eine Zersetzung der gröberen Partieen ein, erlangen sie das Bestreben zu zerfallen, so ist eine Volumenvermehrung und ein Druck nach allen Seiten hin unausbleiblich. Dieses Drücken des Cementes ist eine seiner schätzenswerthesten Eigenschaften. Durch sie werden die Anfangs zu locker sich berührenden Theilchen genähert, und es wird bei gleichzeitig fortschreitender Hydratisirung ein vollständiges Verwachsen derselben, ein basaltähnliches Versteinen des Cementes bewirkt. Wennschon die Kraft, welche bei dieser Molekularverschiebung entwickelt wird, eine sehr bedeutende ist, so sind doch die Molekularbewegungen selbst nur sehr minimale, da der aus bereits vollständig hydratisirten Theilen bestehende feste Cementkörper seine eigene Schubfestigkeit der drückenden Kraft entgegensetzt.

Die Wirkung, welche das Dehnungsvermögen hervorbringt, wird vollständig nur dann zur Geltung kommen, wenn der Cement feucht gehalten wird. Bei einem Gussstück nämlich, welches ausschliesslich in der Luft gehalten wird, tritt in Folge der Verdunstung anfänglich gebundenen Wassers ein geringes Schwinden ein, und es kann so der Fall

eintreten, dass Schwinden und Dehnen sich gegenseitig der Art ergänzen, dass ein vollkommenes Volumeneinhalten resultirt.

Genaue Messungen der Volumenveränderung bei erhärtenden Cementkörpern sind in allerjüngster Zeit von Bauschinger (in München) angestellt worden. Derselbe stampfte Würfel von reinem Cement und Cement-Sandmischungen, liess dieselben theils in Luft, theils in Wasser erhärten und beobachtete das Wachsen resp. Schwinden derselben in einem Zeitraum von 2 Tagen bis 16 Wochen. Die folgenden Tabellen theilen die von Bauschinger gefundenen Resultate mit:

Volumänderung eingestampfter Probe-Würfel aus
α) frischem Cement.

	Ab- oder Zunahme einer Würfelseite von ursprünglich 12 Millimetern für folgende Mischungsverhältnisse und bei Erhärtung in Luft und Wasser.											
Mischungs-verhältniss.	1 : 0				1 : 3				1 : 5			
Erhärtet in	Luft		Wasser		Luft		Wasser		Luft		Wasser	
	zu	ab	zu	ab	zu	ab	zu	ab	zu	ab	zu	ab
Nach 2 Tagen	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
„ 4 „	—	0,025	0,002	—	0,004	—	0,005	—	—	0,002	0,005	—
„ 1 Woche	—	0,051	0,025	—	—	0,015	—	0,004	—	0,015	—	0,002
„ 2 „	—	0,093	0,035	—	—	0,024	0,002	—	—	0,027	0,002	—
„ 4 „	—	0,179	0,015	—	—	0,078	—	0,009	—	0,066	—	0,003
„ 6 „	—	0,232	0,022	—	—	0,093	0	0	—	0,097	0,002	—
„ 8 „	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
„ 16 „	—	0,407	0,022	—	—	0,157	—	0,004	—	0,164	—	0,005

β) gelagertem Cement.

	Ab- oder Zunahme einer Würfelseite von ursprünglich 12 Centimetern in Millimetern für folgende Mischungsverhältnisse und bei Erhärtung in Luft und Wasser.											
Mischungs-verhältniss.	1 : 0				1 : 3				1 : 3			
Erhärtet in	Luft		Wasser		Luft		Wasser		Luft		Wasser	
	zu	ab	zu	ab	zu	ab	zu	ab	zu	ab	zu	ab
Nach 2 Tagen		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
„ 4 „		0,011	0,007			0,007	0	0		0,009		0,009
„ 1 Woche		0,027	0,011			0,013	0,005			0,025		0,025
„ 2 „		0,053	0,011			0,040	0	0		0,051		0,051
„ 4 „	—	0,075	0,020			0,062	0,002			0,082		0,052
„ 6 „		—	—			—	—	—		—		—
„ 8 „		0,115	0,015			0,109	0,002			0,126		0,125
„ 16 „		0,164	0,025			0,144	0,009			0,166		0,166

Die untersuchten Cemente waren von vorzüglicher Qualität und den gewöhnlichen Anschauungen nach durchaus volumenbeständig. Aehnliche Resultate erhielt Bauschinger bei Cementen aus anderen renommirten Fabriken; auch bei diesen war stets eine Volumenverminderung zu constatiren, sobald der Cement in der Luft gehalten wurde, eine Volumenvermehrung aber, sobald der Cement in Wasser erhärtete.

Es wurde schon oben ausgesprochen, dass das Wachsen des Cementes zurückzuführen ist auf eine allmähliche Hydratisirung der gröberen Partien desselben. Besitzt ein Cement viel grobes Korn, so wird eine bedeutendere Volumenvermehrung eintreten, ist der Cement aber sehr fein gemahlen, so kann diese nur entsprechend geringer sein. Obige von Bauschinger untersuchte Cemente waren von mittelfeiner Mahlung von 13 resp. 16 Proc. Rückstand auf dem Normalsieb von 900 Maschen pro Quadratctm. Da im Allgemeinen bei der Handelswaare 25 Proc. Korn zulässig ist, so kann man als sicher voraussetzen, dass bei jedem im Handel vorkommenden Cement ein Wachsen in den obigen Verhältnissen von etwa 1:1.00002 zum Wenigsten eintreten werde. Hiermit in Einklang zu bringen ist die Erscheinung, dass stark gebrannte Cemente, welche sich schwer mahlen lassen und ein griffiges Mehl liefern, die Glasprobe in Wassergläsern weniger gut bestehen, als leicht gebranntes, ein feineres Mehl gebendes Material. Wollte man nach dem Springen der Wassergläser ein Urtheil auf die Güte des Cementes ableiten, so würde man also hier verleitet werden, den schweren, härteren Cement für weniger gut zu halten, als den leichten, weicheren, welcher nur eine geringere Festigkeit erlangen kann. Eine auffällige Erscheinung ist, dass von einer Anzahl mit demselben Cement gefüllter Wassergläser einige springen, andere ganz bleiben. Der Grund hierfür muss darin gesucht werden, dass die Gläser selten den gleichen inneren Durchmesser, noch seltener aber die gleiche Glasstärke haben. Durch das Verhältniss der Dicke der drückenden Säule zur Dicke des Glasmantels wird aber das Springen des Letzteren bedingt. Ein Cement lässt eine Einschmelzröhre, ein Medicinglas von 50 Kubikctm. Inhalt intakt, während er ein Wasser- oder Zuckerglas zertrümmert. Ein sehr wesentlicher Faktor ferner, welcher bei dem mehr oder weniger leichten Springen der Gläser eine Rolle spielt, ist die Sprödigkeit des Glases selbst. Je schlechter ein Glas gekühlt ist, um so geringere Elasticität besitzt dasselbe, um so eher findet bei einem Druck ein Ausgleich der Spannung in den Molekülen, eine Zertrümmerung statt. Erfahrungsgemäss widersteht deshalb ein dünnes Reagensglas von überall gleicher Wandstärke dem Druck eines erhärtenden Cementes eher als ein Wasserglas von starkem Boden und dünner Seitenwand, obschon bei dem ersteren eine verhältnissmässig viel dickere Cementsäule auf die Wände drückt, als dies beim Wasserglas der Fall ist. Ein Reagensglas ist aber ein elastischer Körper, der ebenso gut eine minimale Ausdehnung durch Wärme, als eine solche durch gleichmässig wirkenden Druck ertragen kann. Um die Glasprobe recht empfindlich zu machen schrieb Michaë-

lis die Anwendung dünnwandiger Gläschen vor. Es ist jetzt als festgestellt zu betrachten, dass durch die dünne elastische Wand die Empfindlichkeit der Probe keineswegs erhöht wird.

Entschieden entgegen zu treten ist der Anschauung Erdmenger's[1]), dass im Handel nur selten oder gar kein Cement zu finden sei, welcher die Probe im Reagensglase bestände. Ein guter, nicht treibender Cement lässt ein solches Glas auch nach längerer Frist unbeschädigt. Dem Verf. liegt eine ganze Sammlung Reagensgläser vor, welche im December des vorigen Jahres mit Lüneburger Cement gefüllt waren; von ihnen ist auch nicht eines bis jetzt gesprungen. Von einem brauchbaren Cement kann man verlangen, dass er in den ersten 4 Wochen ein Reagensglas, in der Luft belassen, nicht sprengt; sollte bereits nach 14 Tagen ein solcher Fall eintreten, so hat man es sicher mit einem kalküberreichen, treibenden Cement von zweifelhaftem Werth zu thun. Vielfache Versuche mit englischen und auch deutschen Cementen, deren Treiben durch andere Proben unzweifelhaft nachgewiesen war, und deren schädliche Wirkung sich in späterer Zeit auch im Mauerwerk und Putz zeigte, haben die Richtigkeit dieses Satzes bestätigt.

Während somit die Glasprobe mit Einschmelzröhren, Medicin-, Wasser- und Zuckergläsern ganz zu verwerfen ist, weil sie zu den grössten Irrthümern Veranlassung gibt, ist die *Reagensglasprobe als wahrhafter Indikator für das Treiben des Cements zu betrachten*, so lange die Glasröhren in der Luft gelassen werden. Eine andere Frage ist es, ob diese Untersuchungsweise auch von grossem Nutzen für den Fabrikanten, sowie für den Consumenten sein wird. Beide wünschen möglichst schnell zu wissen, ob der fabricirte, resp. gehandelte Cement sichere Waare sei; für beide ist eine Zeit von 14 Tagen, nach welcher die Beobachtung frühestens abgebrochen werden könnte, aber schon ein zu langer Zeitraum, als dass die Reagensglasprobe oft angewendet werden könnte. In Fällen schnell nöthiger Ermittelung ist die alte englische Darrprobe, welche von Schepky vor einiger Zeit beschrieben wurde, von grösserem Werth. Ist diese Probe auch nicht sehr genau, so kann sie in den Händen erfahrener Praktiker wesentliche Vortheile gewähren. Jedenfalls lässt sie einen stark treibenden, wirklich gefährlichen Cement sicher erkennen. —

Im Laufe des Jahres 1876 hatte der deutsche Verein für Fabrikation von Ziegeln etc. eine Kommission mit Berathung bestimmter Normen für einheitliche Lieferung und Untersuchung des Portlandcementes beauftragt. Diese Kommission hat nach gründlichen Vorarbeiten eine Anzahl „Resolutionen" aufgestellt, welche von dem genannten Verein, sowie von dem Verein deutscher Cement-

---

1) Jahresbericht 1873 p. 514; 1874 p. 627; 1875 p. 757. (Erdmenger fügt — Thonindustrie-Zeitung 1877 Nr. 33 p. 265 — seinen früheren Arbeiten über das specifische Gewicht des Portlandcementes einige erläuternde Bemerkungen bei.)

fabrikanten und dem Berliner Architektenverein angenommen worden sind [1]). Es wird beabsichtigt, diese Resolutionen, welche auch noch anderen dabei interessirten Corporationen zur Annahme vorgelegt werden sollen, im Weitern den deutschen Baubehörden zu übermitteln und dadurch auf eine Aufstellung sachgemässerer Lieferungsbedingungen bei öffentlichen Submissionsausschreibungen hinzuwirken, als es bisher meist geschehen ist. Wir halten es, dem Wunsche des genannten Vereins [2]) entsprechend, für angemessen, die fraglichen Beschlüsse auch in dem Jahresberichte mitzutheilen.

1. Das Gewicht der Tonnen und Säcke, in welchen Portlandcement in den Handel gebracht wird, soll ein einheitliches sein; es sollen nur Normaltonnen von 180 Kilo Brutto und 170 Kilo Netto, halbe Tonnen von 90 Kilo Brutto und 83 Kilo Netto, sowie Säcke von 60 Kilo Bruttogewicht von den Fabriken gepackt werden. Streuverlust, sowie etwaige Schwankungen im Einzelgewicht können 2 Proc. nicht beanstandet werden. Die Tonnen und Säcke sollen die Firma der betreffenden Fabrik und die Bezeichnung des Bruttogewichts tragen.

Ein einheitliches Gewicht der im Handel vorkommenden Tonnen und Säcke existirt bis jetzt nicht. Während die norddeutschen Fabriken Tonnen sowohl von 200 Kilo, als auch solche von 180 Kilo packen, haben die Tonnen der west- und süddeutschen, sowie die der meisten englischen Fabriken ein Gewicht von 180 Kilo Brutto; es kommen indessen auch noch leichtere Tonnen, namentlich im Kleinverkehr beim Wiederverkauf vor. Da nun der Preis pro Tonne gestellt wird, so ist die Einführung eines einheitlichen Gewichtes im Interesse der Consumenten und des reellen Geschäfts dringend geboten. — Man wählte hierzu das weitaus gebräuchlichste und im internationalen Verkehr fast ausschliesslich geltende Gewicht von 180 Kilo Brutto = ca. 400 Pfd. engl. Die theilweise noch übliche Tonne von 200 Kilo soll aus praktischen Gründen ausnahmsweise noch bis zum Schluss des Jahres 1879 zulässig sein. Nachdem die wesentlich billigere Verpackung in Säcken sich seit einer Reihe von Jahren in Süddeutschland, Holland, Belgien, England etc. für sehr viele Fälle als durchaus genügend erwiesen hat, ist diese Verpackungsweise wegen der grossen für den Consumenten zu erzielenden Ersparniss, namentlich für grössere Lieferungen, ganz besonders zu empfehlen. Für das zur einheitlichen Einführung zu bringende Gewicht eines Sackes wurde 60 Kilo als das geeignetste befunden, weil ein solches Gewicht mit Leichtigkeit zu transportiren ist und weil dann das Bruttogewicht von 3 Säcken dem einer Tonne entspricht.

2. Je nach der Art der Verwendung ist Portlandcement langsam- oder raschbindend zu verlangen. Für die meisten Zwecke kann langsam bindender Cement angewendet werden und ist diesem dann wegen der leichteren und zuverlässigern Verarbeitung und wegen seiner höhern

---

1) Das der Redaktion des Jahresberichts (im Juli 1877) zugesandte Cirkular ist unterschrieben von den Herren Hobrecht, Fr. Hoffmann, Böckmann und Delbrück.

2) Wie aus einem als Cirkular verschickten Auszug aus dem Protokoll der am 3. Juni 1877 in Wimpfen stattgehabten Versammlung des unterrheinischen Bezirksverbandes badischer Techniker hervorgeht, sind nicht alle Cementinteressenten mit obigen Normen einverstanden. Vergl. ferner Thonindustrie-Zeit. 1877 Nr. 23 p. 181. D. Redakt.

Bindekraft immer der Vorzug zu geben. Als langsam bindend sind solche Cemente zu bezeichnen, welche in einer halben Stunde oder in längerer Zeit erst abbinden.

Um die Bindezeit eines Cements zu ermitteln, rühre man den reinen Cement mit Wasser zu einem steifen Brei an und bilde auf einer Glas- oder Metallplatte einen etwa 1,5 Centim. dicken, nach den Rändern hin dünn auslaufenden Kuchen. Sobald der Kuchen soweit erstarrt ist, dass derselbe einem leichten Druck mit dem Fingernagel oder mit einem Spatel widersteht, ist der Cement als abgebunden zu betrachten. Da das Abbinden von Cement durch die Temperatur der Luft und des zur Verwendung gelangenden Wassers beeinflusst wird, insofern höhere Temperatur dasselbe beschleunigt, niedere Temperatur dagegen es verzögert, so sollten die Versuche, um zu übereinstimmenden Resultaten zu gelangen, bei einer mittleren Temperatur des Wassers und der Luft von etwa 15 bis 18° C. vorgenommen, oder, wo dies nicht angängig, die jeweiligen Temperaturverhältnisse immer in Berücksichtigung gezogen werden. Während des Abbindens darf sich langsam bindender Cement nicht wesentlich erwärmen, wogegen raschbindende Cemente eine merkliche Temperaturerhöhung aufweisen können. Portlandcement wird durch längeres Lagern langsamer bindend und gewinnt bei trockener, zugfreier Aufbewahrung an Bindekraft. Die noch vielfach herrschende Meinung, dass Portlandcement bei längerem Lagern an Qualität verliere, ist daher eine irrige und sollten Contraktsbestimmungen, welche nur frische Waare vorschreiben, in Wegfall kommen.

3. Portlandcement soll volumbeständig sein. Als entscheidende Probe soll gelten, dass ein dünner, auf Glas oder Dachziegel ausgegossener Kuchen von reinem Cement, unter Wasser gelegt, auch nach längerer Beobachtungszeit durchaus keine Verkrümmungen oder Kantenrisse zeigen darf.

Der zur Bestimmung der Bindezeit angefertigte Kuchen wird sammt der Glasplatte unter Wasser gebracht. Bei raschbindenden Cementen kann dies schon nach $^1/_4$ bis 1 Stunde nach dem Anmachen der Probe geschehen, bei langsam bindenden dagegen darf es, je nach ihrer Bindezeit, erst nach längerer Zeit, bis zu 24 Stunden nach dem Anmachen, stattfinden. Zeigen sich nun nach den ersten Tagen oder nach längerer Beobachtungszeit an den Kanten des Kuchens Verkrümmungen oder Risse, so deutet dies unzweifelhaft „Treiben“ des Cements an, d. h., es findet in Folge einer allmäligen Lockerung des zuerst gewonnenen Zusammenhangs unter Volumvermehrung eine beständige Abnahme der Festigkeit statt, welche bis zum gänzlichen Zerfallen des Cements führen kann.

Eine weitere Probe zu gleichem Zweck ist folgende: Es wird der zu untersuchende Cement mit Wasser zu einem steifen Brei angerührt und damit auf einem Dachziegelstück, welches mit Wasser vollständig getränkt, jedoch äusserlich wieder abgetrocknet ist, ein nach aussen hin dünn auslaufender Kuchen gegossen; je nach der Bindezeit des Cements wird diese Probe, wie oben angedeutet, nach kürzerer oder längerer Zeit unter Wasser gelegt. Wenn der Kuchen weder in den ersten Tagen, noch später sich vom Stein ablöst, noch auch Verkrümmungen oder Risse zeigt, so wird der Cement beim Bau nicht treiben.

4. Portlandcement soll so fein gemahlen sein, dass eine Probe desselben auf einem Sieb von 900 Maschen pro Quadratcentim. höchstens 25 Proc. Rückstand hinterlässt.

Da Cement fast nur mit Sand, in vielen Fällen sogar mit hohem Sandzusatz verarbeitet wird, die Festigkeit eines Mörtels aber um so grösser ist, je feiner der dazu verwendete Cement gemahlen war (weil dann mehr Theile des

Cements zur Wirkung kommen), so ist die feine Mahlung des Cements von nicht zu unterschätzendem Werth. Es erscheint daher angezeigt, die Feinheit des Korns durch ein feines Sieb von obiger Maschenweite einheitlich zu controliren.

Es wäre indess irrig, wollte man aus der feinen Mahlung allein auf die Bindekraft eines Cements schliessen, da geringe, weiche Cemente weit eher sehr fein gemahlen vorkommen, als gute, scharfgebrannte; letztere aber werden selbst bei gröberer Mahlung doch stets eine höhere Bindekraft aufweisen als die ersteren.

5. Die Bindekraft von Portlandcement soll durch Prüfung einer Mischung von Cement und Sand ermittelt werden. Die Prüfung soll auf Zugfestigkeit nach einheitlicher Methode geschehen und zwar mittelst Probekörper von gleicher Gestalt und gleichem Querschnitt und mit gleichen Zerreissungsapparaten. Die Zerreissungsproben sind an Probekörpern von 5 Quadratcentim. Querschnitt der Bruchfläche vorzunehmen. Diese Probekörper sind in den von Frühling, Michaëlis & Co. in Berlin konstruirten Formen anzufertigen und auf dem von der gleichen Firma konstruirten Zerreissungsapparat mit Doppelhebel und 50facher Uebersetzung zu prüfen.

Da man erfahrungsgemäss aus den mit reinem Cement gewonnenen Festigkeitsresultaten nicht einheitlich auf die Bindefähigkeit zu Sand schliessen kann, namentlich wenn es sich um Vergleichung von Cementen aus verschiedenen Fabriken handelt, so erscheint es geboten, die Prüfung von Portlandcement auf Bindekraft mittelst Sandzusatz vorzunehmen. Obgleich in der Praxis Portlandcement fast nur auf Druckfestigkeit in Anspruch genommen wird, so wurde doch wegen der Kostspieligkeit der bis jetzt bekannten Apparate und der schwierigern Ausführbarkeit der Proben von der Prüfung auf Druckfestigkeit Abstand genommen, und die weit leichtere und einfachere Prüfung auf Zugfestigkeit gewählt, umsomehr als die hier empfohlenen Proben vor Allem die leicht ausführbare Controlirung der Eigenschaften des zum Bau gelieferten Cements bezwecken sollen und die Zugfestigkeit einen hinlänglich sichern Schluss auf die Druckfestigkeit zulässt. Die Formen und Zerreissungsapparate von Frühling, Michaëlis & Co. empfehlen sich wegen ihrer Handlichkeit und Genauigkeit, wodurch dieselben bereits vielfach Eingang gefunden haben.

6. Guter Portlandcement soll bei der Probe mit 3 Gewichtstheilen reinem scharfem Sand auf 1 Gewichtstheil Cement nach 28 Tagen Erhärtung — 1 Tag an der Luft und 27 Tage unter Wasser — eine Minimalzugfestigkeit von 8 Kilo pro Quadratcentim. haben. Der zu dieser Probe zu verwendende Normalsand von bestimmter Korngrösse wird dadurch gewonnen, dass man den in der Natur vorkommenden Sand durch ein Sieb von 60 Maschen pro Quadratcentim. siebt, dadurch die gröbsten Theile ausscheidet und aus dem so erhaltenen Sand mittelst eines Siebes von 120 Maschen pro Quadratcentim. noch die feinsten Theilchen entfernt. Die Probekörper müssen sofort nach der Entnahme aus dem Wasser geprüft werden. Bei schnellbindenden Cementen kann die Zugfestigkeit von 8 Kilo pro Quadratcentim nach 28 Tagen nicht beansprucht werden.

7. Da verschiedene an und für sich gute Cemente hinsichtlich ihrer Bindekraft zu Sand, worauf es in der Praxis ja vorzugsweise ankommt, sich sehr verschieden verhalten können, so ist insbesondere beim Ver-

gleich mehrerer Cemente eine Prüfung mit hohem Sandzusatz unbedingt erforderlich. Als geeignetes Verhältniss wurde angenommen: 3 Gewichtstheile Sand auf 1 Gewichtstheil Cement, da mit 3 Theilen Sand der Grad der Bindefähigkeit bei verschiedenen Cementen in hinreichendem Maasse zum Ausdruck gelangt. Es ist, um zu übereinstimmenden Resultaten zu gelangen, durchaus erforderlich, überall den oben beschriebenen Normalsand anzuwenden, da die Korngrösse des Sandes auf die Festigkeitsresultate von grossem Einfluss ist.

Der Normalsand soll rein und trocken verwendet werden und sind lehmige und andere fremdartige Bestandtheile durch Auswaschen vorher unbedingt zu entfernen. Bei einem bereits geprüften Cement wird die 7 Tags-Probe sowohl des reinen Cements als des Cements mit Sandmischung als Controlprobe ein relatives Urtheil über die gleichmässige Güte der Waare gewähren. Von ganz besonderm Werth würde es sein, wenn da, wo dies zu ermöglichen ist, die Zerreissungsversuche an vorräthig zu diesem Zwecke angefertigten Probekörpern auf Monate und selbst Jahre ausgedehnt würden, um das Verhalten verschiedener Cemente auch bei längerer Erhärtungsdauer kennen zu lernen. Behufs Erzielung übereinstimmender Resultate ist es ferner geboten, alle Probekörper nach deren Anfertigung während 24 Stunden an der Luft liegen zu lassen und sie dann bis zur Prüfung unter Wasser zu legen, weil ein kürzeres oder längeres Liegenlassen an der Luft zu beträchtlichen Differenzen in den Festigkeitsresultaten führt. Die Probekörper dürfen, wie in obiger Resolution erwähnt, erst direkt vor der Prüfung dem Wasser entnommen werden, weil ein längeres Verbleiben an der Luft hier ebenfalls zu Schwankungen in den Festigkeitszahlen Veranlassung geben würde. Bei raschbindenden Cementen kann die Festigkeit von 8 Kilo mit 3 Thln. Sand nicht beansprucht werden, weil sehr rasche Cemente ihrer Natur nach in der Regel so hohe Bindekraft nicht besitzen, wie langsame Cemente.

Da es darauf ankommt, dass bei *Prüfung desselben Cements an verschiedenen Orten* (insbesondere zur Ermittelung seiner Bindekraft) möglichst übereinstimmende Resultate erzielt werden, so mussten bestimmte Normen für eine durchaus gleichmässige Behandlung der Probekörper aufgestellt werden. Nur bei genauer Einhaltung dieser im Nachstehenden gegebenen Regeln wird es möglich sein, zu übereinstimmenden Zahlen zu gelangen. Man legt auf eine zur Anfertigung der Proben dienende Metall- oder Marmorplatte 5 mit Wasser getränkte Blättchen Fliesspapier und setzt hierauf 5 vorher gut gereinigte und mit Wasser angenetzte Formen. Man wiegt 250 Gramm Cement und 750 Gramm trocknen Normalsand ab und mischt Beides in einer Schale gut durcheinander. Hierauf bringt man 100 Cubikcentim. = 100 Gramm Wasser hinzu und arbeitet die ganze Masse mit einem Spatel so lange durch, bis dieselbe ein gleichmässiges Ansehen zeigt. Man erhält auf diese Weise einen sehr steifen Mörtel, welcher das Aussehen von frisch gegrabener feuchter Erde hat und sich in der Hand gerade noch ballen lässt. Mit diesem Mörtel werden die Formen auf einmal so hoch angefüllt, dass sie stark gewölbt voll werden. Man schlägt nun mittelst eines eisernen Anmachspatels (im Gewicht von ca. 150 bis 200 Gramm) anfangs schwach, dann stärker den überstehenden Mörtel in die Formen so lange ein, bis die letzteren dicht und fest gefüllt sind. Ein nachträgliches Aufbringen und Einschlagen von Mörtel

ist nicht statthaft, weil Probekörper von gleicher Dichtigkeit hergestellt werden sollen. — Man streicht nun das die Formen Ueberragende mit einem Messer ab und glättet mit demselben die Oberflächen. Nachdem die Proben hinreichend erhärtet sind, löst man durch Oeffnen der Schrauben die Formen ab und befreit die Proben von dem noch anhaftenden Fliesspapier. Wo es darauf ankommt, in kurzer Zeit eine grössere Anzahl von Probekörpern herzustellen, kann man bei einiger Uebung auch so verfahren, dass man die Formen sammt Inhalt mittelst einer drehenden Bewegung abhebt, auf eine andere Platte absetzt, durch Aufklopfen lockert und unter leisem Rütteln die Formen lothrecht abzieht.

Um richtige Durchschnittszahlen zu erhalten, sind für jede Prüfung mindestens 10 Probekörper anzufertigen. Nachdem die Probekörper 24 Stunden an der Luft gelegen haben, werden dieselben unter Wasser gebracht und hat man nur darauf zu achten, dass sie während der ganzen Erhärtungsdauer stets vom Wasser bedeckt bleiben. Am Prüfungstage werden die Proben unmittelbar vor der Prüfung aus dem Wasser genommen und auf dem Frühling-Michaëlis'schen Apparat[1]) sofort zerrissen. Man bringt das Probestück vorsichtig in die Klammern und stellt den Waagbalken durch Anziehen der untern Klammer mittelst des Handrädchens horizontal ein. Die den Bruch bewirkende Belastung des an dem Hebelarm hängenden Eimers, welche durch Wasser, Sand oder feinen Schrot erfolgen kann, soll gleichmässig und ohne Stösse vor sich gehen und bei erfolgendem Bruch sofort der Zulauf abgestellt werden. Beim Apparate mit Doppelhebel ergibt das zehnfache Gewicht des Eimers sammt Inhalt das in Klgrm. pro Quadratcentim. ausgedrückte Bruchgewicht. Letzteres kann durch separates Wiegen oder bequemer durch Ablesen auf einer Federwaage ermittelt werden. Das Mittel aus sämmtlichen 10 Bruchgewichten ergibt die Festigkeit des geprüften Cementmörtels. Befinden sich jedoch unter den erhaltenen Zahlen abnorm niedrige, so sind diese, als durch Fehler in der Darstellung der Probekörper verursacht, von der Berechnung auszuschliessen.

Will man, wie in den Motiven zu 6 erwähnt, nach sieben Tagen schon eine Controle an der abgelieferten Waare vornehmen, so kann dies durch eine Vorprobe geschehen und zwar auf zweierlei Art:

entweder mit Sandmischung, jedoch muss dann die Verhältnisszahl der 7 Tags-Festigkeit zur 28 Tags-Festigkeit am betreffenden Cement erst ermittelt werden; — es können nämlich die Festigkeitsresultate verschiedener Cemente bei der 28 Tags-Probe einander gleich sein, während sich bei der 7 Tags-Probe noch wesentliche Unterschiede zeigen;

oder mit reinem Cement, indem man auch hier das Verhältniss der 7 Tags-Festigkeit des reinen Cements zur 28 Tags-Festigkeit bei 3 Thln. Sand an dem betreffenden Sand ermittelt.

dass man nach obiger Vorschrift 10 Probekörper mehr anfertigt und diese nach 7 Tagen schon prüft. Macht man aber die 7 Tags-Probe

1) Vergl. Dingl. Journ. CCXXIV p. 487.

mit reinem Cement, so können die Probekörper auf verschiedene Weise hergestellt werden; entweder auf undurchlässigen Unterlagen (auf Metall- oder undurchlässigen Steinplatten) oder auf absaugenden Unterlagen (Gyps- oder schwachgebrannte Ziegelplatten). Bei der letztern Probe erreicht man bedeutend höhere Zugfestigkeiten und ist bei Vergleichung von Zugfestigkeiten der reinen Cemente sowohl als der Cemente mit Sandmischung stets darauf Rücksicht zu nehmen, ob die betreffenden Probekörper auf die eine oder die andere Weise angefertigt sind. Bei der Probe auf undurchlässiger Unterlage nimmt man auf 1000 Gewichtstheile Cement 200 bis 275 Gewichtstheile Wasser, je nach der Bindezeit des betreffenden Cements, arbeitet die Masse gut durcheinander, füllt dieselbe in die Formen, welche von der Unterlage durch Blättchen Löschpapier getrennt sind, und rüttelt dieselbe durch Schläge mit dem Spatel gegen die Form derartig zusammen, dass alle Luftblasen entfernt werden und ein zusammenhängender Körper ohne Hohlräume sich bildet. Man streicht hierauf den überschüssigen Mörtel ab und zieht die Form vorsichtig ab. Proben mit dem gleichen Cement müssen hinsichtlich des Wasserzusatzes, sowie beim Gusse stets gleich behandelt werden, da jedes Moment, welches auf eine Vergrösserung oder Verringerung der Verdichtung der Masse einwirkt, auch sofort die Festigkeit verändert.

Will man die Probe auf absaugender Unterlage machen, so nehme man auf 100 Gewichtstheile Cement 330 Gewichtstheile Wasser; der Ueberschuss von Wasser wird hier von der Unterlage aufgesaugt und dadurch eine bedeutende Verdichtung der ganzen Masse herbeigeführt. Selbstverständlich müssen die Unterlagen, um die absaugende Eigenschaft zu behalten, öfter gewechselt und getrocknet werden. Nachdem die Masse in die Form gegossen ist, werden durch Anklopfen an die Form die Luftblasen entfernt. Nachdem die Oberfläche abgestrichen und eine leichte Erstarrung eingetreten ist, kehrt man die Form um, so dass nun auch die obere Seite abgesaugt wird. Die Masse sinkt dann in der Form in Folge der Verdichtung. Man füllt dann von Neuem Cement auf, streicht bei beginnender Erstarrung ab und zieht die Form vorsichtig vom Probekörper ab. Haftet hierbei der Cement zu fest an der Form, so klopft man die Form von allen Seiten leise an, wodurch eine Lösung von den Wandungen bewirkt wird. Es gehört einige Uebung dazu, um auf diesem Wege zu guten, gleichmässige Festigkeit zeigenden Probekörpern zu gelangen. Die weitere Behandlung und Prüfung der Probekörper hat wie oben beschrieben zu geschehen. —

W. Mann[1]) construirte einen Apparat zur Bestimmung des specifischen Gewichtes des Portland-Cements, welches in dem Laboratorium für Thonindustrie in Berlin einer Prüfung unterworfen wurde. Man durfte sich von der Einführung dieses einfachen, praktischen Apparates eine nicht unwesentliche Hülfe für die Beurtheilung

---

1) Thonindustrie-Zeit. 1877 Nr. 26 p. 209; 30 p. 241.

der Qualität der Cemente versprechen, um so mehr, da Mann angibt, dass er bei etwa fünfzig Versuchen mit verschiedenen Cementen Differenzen von 2,77—3,03 im spec. Gewichte ermittelt hat. Man durfte annehmen, dass das zu keinem maassgebenden Urtheile führende Wägen eines Raumtheiles Cementpulver in der Luft mit Erfolg durch die Bestimmung des spec. Gewichts eines Cements ersetzt werden könnte. So wenig nun der Apparat für wirklich genaue, wissenschaftliche Wägungen verwendbar ist, so hat er sich doch für vergleichende, schnelle Bestimmungen ganz brauchbar erwiesen. Man nahm zunächst Quarzpulver und bestimmte dessen spec. Gewicht mit Hülfe von destillirtem Wasser. Zur Bestimmung wurden 50 Grm. Substanz genommen. Drei Versuche ergaben sämmtlich übereinstimmend das spec. Gewicht desselben = 2,59. Bedenken, dass etwa Luft durch das Pulver zurückgehalten sein könnte, beseitigte man in der Weise, dass nach der Bestimmung der Kolben mit dem von Flüssigkeit bedeckten Pulver in eine derartig geneigte Stellung gebracht wurde, dass aufsteigende Luftblasen nicht aus dem Halse des Kolbens entweichen konnten, sondern sich an der höher gelegenen Wand des Kolbenbauches sammeln mussten. In dieser Stellung verblieb der Kolben zuweilen 24 Stunden, ohne dass sich bei sandigem Pulver eine Luftansammlung bemerklich machte, auch nicht wenn der Kolben vorsichtig auf den Ballen der Hand aufgestaucht oder so gedreht wurde, dass das Pulver von oben nach unten stürzte. Wenn sich einmal ein paar Bläschen zeigten, so war das Volumen so gering, dass die Ablesungsfehler grösser sind. Bei sandigem Pulver durfte man also in dieser Richtung keine Besorgnisse hegen. Für die Wägungen des Cements ward das destillirte Wasser durch Petroleum ersetzt, weil ersteres eine Zersetzung des Cements bewirkt. Es zeigte sich, dass bei Anwendung von Petroleum die Luft ohne Schwierigkeit entwich. Man erhielt nun folgende Zahlen für die specifischen Gewichte:

Cement	von	Groschwitz	— 3,08
„	„	Wildau	— 3,01
„	„	Höxter	— 3,08
„	„	Stern	— 3,08
„	„	Lüneburg	— 3,03
„	„	Beckum	— 3,04
„	„	Offenbach	— 2,99

Die Differenzen sind offenbar so gering, dass man in Rücksicht auf die unvermeidlichen, kleinen Versuchsfehler die Zahlen als nahezu gleich betrachten kann, und dass man jedenfalls aus ihnen keinen Anhalt für die Werthstellung eines Cements gewinnen kann.

Mann glaubte nunmehr, dass wenigstens der nicht gar gebrannte Portland-Cement, also mit anderen Worten ein dem Portland-Cement gleich zusammengesetzter hydraulischer Kalk ein anderes specifisches Gewicht ergeben würde. Heintzel übersendete Proben von ungarem Lüneburger Cement. Derselbe war so weit gebrannt, dass er keine Kohlensäure mehr enthielt, im Uebrigen aber völlig porös war. Der-

selbe zeigte in zwei übereinstimmenden Versuchen das specifische Gewicht 3,04, also dasselbe wie der gar gebrannte Portland-Cement. Es geht hieraus hervor, dass der Cement lange bevor er gar gebrannt ist, bevor er also durch starke Sinterung oder beginnende Schmelzung zu einem dichten, schlackenartigen Produkt geworden ist, bereits dasselbe specifische Gewicht hat, wie später. Man darf daraus wohl schliessen, dass das, was später mit dem Namen Portland-Cement bezeichnet wird, in den kleinsten Theilchen bereits fertig vorhanden ist, bevor die Gare eingetreten ist, und dass das Garbrennen eigentlich nur darin besteht, die gebildeten Cementtheilchen dicht aneinander zu rücken, die Poren zu beseitigen. Es leuchtet ein, dass diese Beseitigung der Poren für die Aktion des Wassers auf den Cement und die Art der Erhärtung von grosser Bedeutung ist, denn in dem Maasse, als die Cementtheilchen dichter an einander rücken, wird die Angriffsoberfläche für das Wasser eine geringere, die Einwirkung des Wassers also eine langsamere, die Ablagerung der verkittenden Zersetzungsprodukte eine regelmässigere.

Aus den oben gefundenen Zahlen ergibt sich, dass man durch Ermittlung des specifischen Gewichts weder die Portland-Cemente unter einander nach ihrer Qualität unterscheiden, noch auch bei demselben Cement Garbrand und Schwachbrand unterscheiden kann. Es kann dies nicht auffallend erscheinen, da Cemente aus so verschiedenen Rohmaterialien hergestellt, wie die oben aufgeführten, die theils aus Wiesenkalk, theils aus Kreide, theils aus festem Kalkstein gewonnen werden, keine Unterschiede im specifischen Gewicht zeigen. Wenn Schwankungen vorkommen, so sind diese wohl auf den grösseren oder geringeren Gehalt an Eisen, Magnesia zurückzuführen. Da Letztere aber gegen den Kalk und die Kieselsäure, die in ziemlich constanten Verhältnissen den Hauptkörper des Cements bilden, der Menge nach gar nicht erheblich in Betracht kommen, so können die Schwankungen auch nicht gross sein. Wenn Mann Differenzen von 2,77—3,03 fand, so erklärt sich dies vielleicht dadurch, dass er wohl auch Romancemente mit wesentlich von den Portland-Cementen abweichender chemischer Zusammensetzung unter den Händen gehabt hat. —

Künstliche Steine stellt die *Union Stone Comp.*[1]) in Boston (U. S.) neuerdings nach einem Verfahren her, welches auf Anwendung des Sorel'schen Magnesiacements[2]) beruht. In Pennsylvanien, Maryland, Californien etc. kommt in grossen Mengen Magnesit vor, der durchschnittlich ca. 95 Proc. Magnesiumcarbonat enthält, während der Rest vorzugsweise aus unlöslicher Kieselsäure besteht. Dieses Mineral wird in Oefen ca. 24 Stunden lang bei niedriger Hitze gebrannt; bei Anwendung hoher Hitze wird es für die Verwendung als Cement unbrauchbar. Die so erhaltene glänzend weisse Magnesiamasse wird zu

1) Deutsche Industriezeit. 1877 p. 396.

2) Vergl. Jahresbericht 1866 p. 354; 1867 p. 413; 1869 p. 357 und 369; 1871 p. 420.

fast unfühlbar feinem Pulver gemahlen und in geeignetem Verhältniss trocken mit gepulvertem Marmor, Schiefer etc. gemischt; die Menge der Magnesia beträgt meist nur etwa 10 Proc., so dass die Färbung des Ganzen dadurch nur wenig verändert wird. Der Mischung wird nun so viel Chlormagnesiumlösung von 15 bis 30° Bé. zugesetzt, dass eine plastische Masse erhalten wird, die für kleine Gegenstände mit der Hand, für grosse in einer Maschine gleichmässig durcheinander gearbeitet wird. Sobald dies erreicht ist, wird die Masse in entsprechende Formen dicht eingerammt; man kann sie darauf sofort herausnehmen und ohne weitere Behandlung erhärten lassen. Wenige Stunden nach dem Herausnehmen aus den Formen lässt sie sich handhaben und nach einer Woche kann sie für Bauzwecke etc. verwendet werden. Nach Versuchen, die auf der Bostoner Werfte ausgeführt worden sind, beträgt die Druckfestigkeit dieser künstlichen Steine zwischen 500 bis 1510 Kilo pro Quadratcentim. Besondere Verwendung findet das Verfahren zur Herstellung von Schmirgelscheiben. Die Mischung der Magnesia und des Schmirgelpulvers mit der Chlormagnesiumlösung erfolgt dabei stets mit Hand, da die Maschine nicht die nöthige vollständige Gleichmässigkeit ergibt. Vier Wochen nach dem Herausnehmen aus der Form ist die Scheibe brauchbar. Die Herstellung derartiger Schleifscheiben wird neuerdings auch von Hodges & Butler, *Thames Silicated Stone Works, East Greenwich*, betrieben.

Ueber den nämlichen Gegenstand äussert sich auch C. Heinzel[1]) (in Lüneburg). Er sagt über Magnesia-Cement: 1) Derselbe werde hergestellt dadurch, dass gebrannter Magnesit mit einer Lösung von Chlormagnesium angemacht wird. Der Cement erhärtet rasch, schon nach 24 Stunden ist die höchste Festigkeit erreicht. Um tadellose Waare herzustellen, ist es nothwendig, dass der Magnesit schwach gebrannt ist, äusserst fein gemahlen, frei von Eisen und Kalk sei. Die Chlormagnesiumlösung muss ein specifisches Gewicht von wenigstens 30° B. haben. Magnesit und gebrannter Magnesit wird offerirt von Bruck in Frankenstein i. Schlesien, Chlormagnesium von den chemischen Fabriken in Leopoldshall. Die unter dem Namen Cajalith von Dresden aus in den Handel gebrachten Waaren sind aus Magnesia-Cement verfertigt."

C. Hunger[2]) (in Bockenem) stellt Magnesia-Cement dar, welcher aus Rohstoff von nachstehender Zusammensetzung gewonnen wird:

Kohlensaurer Kalk .	= 48,6 Proc.
Kohlensaure Magnesia	= 39,8 „
Kieselerde	= 5,2 „
Thonerde	= 2,4 „
Eisenoxyd	= 3,8 „
	99,8

1) C. Heintzel, Thonindustrie-Zeit. 1877 Nr. 6 p. 44.
2) C. Hunger, Thonindustrie-Zeit. 1877 Nr. 6 p. 46.

C. Dorn[1]) hebt in seiner Schrift über den schwäbischen Liasschiefer die Verwendbarkeit desselben als Material für die Bereitung von Roman- und Portland-Cement hervor. Besonders werthvoll sei dieser Schiefer als Rohmaterial für die Cementfabrikation in Folge der ausserordentlichen Gleichmässigkeit der chemischen Zusammensetzung der Verbrennungsrückstände. Der Liasschiefer (welcher bereits in Mannheim, Heidelberg etc.) zur Cementfabrikation Anwendung findet, diene dieser Industrie in doppelter Hinsicht, nämlich a) als Rohstoff für den Cement selbst; b) als billigstes Brennmaterial. —

Auf seine Erfahrungen fussend, tritt B. Liebold[2]) der Meinung entgegen, dass der in einem Cement-Ringofen gebrannte Cement qualitativ geringer sei als der in einem Schachtofen gebrannte. Freilich sei sachgemässe Ueberwachung unbedingt nöthig. Für die Herstellung des Cementes bietet der Ringofen Ersparniss an Brennstoff, grosse Leistungsfähigkeit und Elasticität des Betriebes bei Störungen. Dem gegenüber steht als Schattenseite die Schwierigkeit der Herausschaffung der zusammengesinterten heissen Cementblöcke aus dem Ringofen. Er macht den Vorschlag, einige Modifikationen in dem Bau des Ringofens anzubringen, mit denen M. Gerns[3]) sich *nicht* in jeder Hinsicht einverstanden erklärt.

---

1) C. Dorn, Der Liasschiefer, Tübingen 1877 (p. 42—45).

2) B. Liebold, Thonindustrie-Zeit. 1877 Nr. 4 p. 28; Notizbl. des deutschen Vereins etc. 1876 Nr. 4 p. 309.

3) M. Gerns, Thonindustrie-Zeit. 1877 Nr. 13 p. 100.

D. *Kalk und Gyps.*

H. Seger[1]) untersuchte die Feuergase im Kalkringofen. Ueber die Zusammensetzung dieser Gase waren bisher noch keine umfassenden Bestimmungen gemacht worden. Der zu den Untersuchungen dienende Ofen war ein Hofmann'scher Ringofen. Die Verhältnisse waren möglichst ungünstig, indem der in dem Ofen gebrannte Rüdersdorfer Muschelkalk eine sehr hohe Temperatur zum Garbrennen erfordert, in grossen Stücken eingesetzt wird und eine sehr schlechte Braunkohle verwendet wurde. Die Kohle, Senftenberger Förderkohle, enthielt Kohlenstoff 34,9, Wasserstoff 3,8, Sauerstoff 15,5, Wasser 42,7, Asche 3,1. Um festzustellen, wie die Verbrennung in verschiedenen Höhen des Ringofens, auf der Ofensohle und unter dem Gewölbe verläuft, wurden alle 10 Minuten durch dünne Eisenrohre die Feuergase an den betreffenden Stellen aus dem Ofen aufgesogen. Die wesentlichsten Resultate dieser Untersuchungen sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Zahl der Einzelversuche	Saugung des Schornsteines	Zusammensetzung der Feuerluft. 100 Centim. unter dem Gewölbe				Procente der effektiv verbrauchten Luft	Kohlensäure herstammend aus dem		Zusammensetzung der Feuerluft. 10 Centim. über der Ofensohle				Procente der effektiv verbrauchten Luft	Kohlensäure herstammend aus dem		
		Kohlensäure	Sauerstoff	Kohlenoxyd	Stickstoff		Kalkstein	Brennmaterial	Kohlensäure	Sauerstoff	Kohlenoxyd	Stickstoff		Kalkstein	Brennmaterial	
	mm															
6	53	7,6	12,2	0	80,0	44,5	0	7,6	9,2	10,9	0	80,5	49	0,5	8,5	a
6	25	17,4	6,2	0	76,4	69	5,2	12,2	17,3	6,5	0	76,0	68	5,5	11,8	b
8	23	16,3	7,1	0	74,0	68	4,8	11,5	15,3	8,2	0	74,0	59	4,9	10,4	b
7	67	11,5	10,0	0	78,5	52	2,2	9,3	13,0	8,8	0	76,1	61	2,5	10,9	b
7	54	12,3	12,3	0	75,8	38	5,7	6,7	18,1	8,1	0	74,0	59	8,3	10,0	c
9	30	19,0	8,1	0	72,4	56	9,6	9,4	27,7	2,9	0	64,5	84	14,4	13,4	c
6	61	10,6	14,9	0	76,7	27	3,9	4,9	24,6	0	2	73,0	100	9,1	16,5	c

a. Unzureichende Temperatur für partielle Zersetzung des Kalkes. b. Langsames Fortschreiten des Feuers bei mässiger Temperatur. c. Rasches Fortschreiten des Feuers bei hoher Temperatur.

1) H. Seger, Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1876 p. 105; Dingl. Journ. CCXXIV p. 226; Chem. Centralbl. 1877 p. 363.

Bei mässigem Zuge ist demnach die Zusammensetzung der Verbrennungsgase auf der Ofensohle und unter dem Gewölbe dieselbe, bei sehr heftigem Zuge zeigen sich jedoch ziemliche Differenzen zwischen oben und unten, die wohl dadurch zu erklären sind, dass die oberen Theile der Heizschächte bald von Kohlen entblösst werden und die horizontal streichende Luft hier weniger Brennmaterial vorfindet, als nöthig ist, um sie ihres Sauerstoffes zu berauben. Man sieht dagegen, dass in den unteren Schichten der Sauerstoff der Luft nahezu verzehrt ist. Es stimmen diese Zahlen mit der in der Praxis gemachten Beobachtung überein, und diese findet hierin ihre Erklärung, dass bei übermässig starkem Zuge im Ringofen die Glut an der Ofensohle sehr heftig steigt, während die oberen Partien in der Hitze zurückbleiben.

O. Fahnejelm[1]) construirte einen verbesserten Kalkbrennofen. Man sehe die Originalarbeit.

A. Hausding[2]) gibt eine Beschreibung der Rüdersdorfer Kalköfen mit und ohne Gasfeuerung, die um so grössere Beachtung verdient, als in neuerer Zeit ganz ungerechtfertigter Weise von der Anwendung der Gasfeuerung zum Kalkbrennen gewarnt wird[3]).

Die seit dem Jahre 1871 auf dem sogenannten „Tiefbaufelde" erbauten 18 neueren Kalköfen (bis dahin hatte man nur 4 Oefen in der Nähe der älteren Steinbrüche betrieben) sind an einer Berglehne zwischen 2 in verschiedenem Niveau liegenden Eisenbahngeleisen errichtet. Das eine Geleis führt auf dem Berge die Kalksteine und Kohlen 3 Meter über den Ofengichten heran; das um 17 Meter tiefer liegende, vom Rüdersdorfer Bahnhofe schräg abfallende Geleise nimmt den gebrannten Kalk mittelst Waggons, deren Oberkante mit der Sohle der Brennereiräume, auf welche der gebrannte Kalk fällt, in gleicher Höhe liegt, auf. Das Rohmaterial fällt aus den Förderwagen des Steinbruchs auf das Gichtplateau der Oefen, während die auf demselben (oberen) Geleise angefahrenen Brennmaterialien — oberschlesische Steinkohlen, märkische und böhmische Braunkohlen — aus den Waggons durch hohle Brückenpfeiler hindurch direkt vor die Roste der Kalköfen fallen. — Die jetzt vorhandenen Kalkbrennöfen sind Schachtöfen mit continuirlichem Betriebe, nach Rumford'schem System, in denen rings um den runden Schacht, etwa 2,2 Meter über der kegelförmigen Sohle, die Roste liegen. Nach der Anzahl der Roste resp. der Schürgassen sind von den vorhandenen Oefen

3 Oefen als dreischürige
4 „ „ fünfschürige
13 „ „ vierschürige zu bezeichnen und
2 Oefen in sonst gleicher Construktion sind mit *Gasfeuerung* versehen.

---

1) O. Fahnejelm, Deutsche Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1876 p. 257; Dingl. Journ. CCXXII p. 151.
2) A. Hausding, Thonindustrie-Zeit. 1877 Nr. 31 p. 248.
3) So z.B. von Schmutzler, Notizblatt des deutschen Vereins 1877 p. 65.

Der Ofenschacht besteht aus zwei abgestumpften Kegeln, welche mit der Basis auf einander stehen; im weitesten Theile des Schachtes liegen die Roste, deren Fläche nahezu $^2/_3$ vom grössten Schachthorizontalschnitt beträgt; die Luftöffnungen des Rostes für stückige Braunkohlen betragen etwa $^1/_4$ der Rostfläche. Die Grösse der Roste ist so berechnet, dass pro Quadratm. lichte Rostfläche und Stunde 210 Kilo böhmische Stückkohle verbrennen, für den Flammkanal indess nur 170 Kilo. Die gusseisernen Schürlochthüren sind mit doppelten Wänden und Luftöffnungen in der äusseren Wand versehen. Der Kernschacht besteht aus Chamottesteinen verschiedener Feuerbeständigkeit und ist durch einen 0,11 Meter breiten Füllschacht mit Aschenfüllung von dem Rauchgemäuer getrennt. Letzteres bildet bei den alten Oefen eine zehnseitige Kalksteinpyramide mit schwachen Ankern, bei den neueren Oefen einen 0,5 Meter dicken, kegelförmigen, dicht ausgefugten Ziegelmantel mit starker Verankerung von eisernen Tonnenreifen. Diese schmiedeeisernen Ankerringe sind nach Befreiung von Rost gegen die Einwirkung der Atmosphärilien durch einen heiss aufgetragenen dünnen Anstrich von Steinkohlentheer mit $^1/_8$ Terpentinöl und $^1/_4$ Mehlkalk geschützt. Die Oeffnungen zum Abziehen des garen Kalks liegen zwischen je zwei Schürgassen, aber in der unteren Etage und sind von einem mit Luftabzugöffnung versehenen Gewölbe überspannt. —

Ein dreischüriger Ofen hat folgende Dimensionen:

Ofenhöhe zwischen Sohle und Gicht 10,70 Meter; Kegeldurchmesser 1,88 Meter; grösster Schachtdurchmesser 2,197 Meter und Gichtdurchmesser 1,569 Meter. Die Produktion pro Ofen und Tag ist nahezu 9000 Kilo Stückkalk. Die vier- und fünfschürigen Oefen haben folgende Dimensionen:

Ofenhöhe 10,50 Meter; 2,20 Meter Kegeldurchmesser, 2,80 Meter grösster Schacht- und 2,12 Meter Gichtdurchmesser. Der Fassungsraum des Schachtes beträgt über den Rosten 36,50 Cubikm., des unter den Rosten liegenden Theiles 12,50 Cubikm.; dieser wird täglich zweimal vom garen Kalk entleert. Die Produktion pro Ofen und Tag ist bei den vierschürigen über 11000 Kilo, bei den fünfschürigen Oefen bis 13000 Kilo Stückkalk.

Der *neue Kalkbrennofen mit Gasfeuerung* wurde durch Berginspektor Gerhard im December 1875 für den Rauchschacht eines fünfschürigen Ofens mit direkter Gasfeuerung construirt. Die Gase werden dabei in 5 Generatoren, welche an Stelle der Rosten des Rumford'schen Ofens liegen, erzeugt. Die zur Gaserzeugung verwendeten Kohlen bestehen aus einer Gattirung von oberschlesischer Förderkohle, böhmischen Mittelkohlen und erdigen (märkischen) Braunkohlen und werden durch einen gemauerten, mit luftdicht schliessendem Deckel versehenem Hals auf eine 45° geneigte Kohlenrutsche und anschliessenden Treppenrost von gleicher Neigung geschüttet. Die Generatoren werden mit Schlackenrost betrieben, d. h. es wird als Unterlage der auf den

Treppen verbrennenden Kohlen eine Schlackenschicht erhalten, welche man nur in dem Grade lüftet und entfernt, dass stets eine regelmässige Verbrennung mit Hülfe der dadurch vorgewärmten und feinvertheilten Luft erfolgt. Die Vorwärmung der Vergasungsluft wird ferner dadurch bewirkt, dass der Aschenfall mittelst Thür verschlossen ist, und vor dem Treppenrost eine doppelte Blech-Vorsatzthür mit Oeffnungen für die durchströmende Luft gestellt wird. Jeder Generator ist von dem Inneren des Schachtofens durch eine Feuerbrücke getrennt, welche der zerstörenden Einwirkung der Hitze von 3 Seiten ausgesetzt ist und deshalb durch einen kalten Luftstrom gekühlt wird. Zu diesem Zwecke führen durch die beiden Seitenwände des Generators 5 und 6 Reihen Hohlziegel bis zu der in der Feuerbrücke liegenden, eisernen Rinne, mittelst deren die kalte Luft aus der unteren Etage nach einem auf dem Generator stehenden Rohre angesaugt wird.

Die Rostfläche des Treppenrostes enthält nahezu 62 Proc. lichte Einströmungsöffnung, welche letztere sich zum grössten Schachthorizontalschnitt wie 0,35 : 1 verhält und pro Quadratmeter und Stunde 91 Kilo Kleinkohle verzehrt.

Die erzeugten Gase strömen aus jedem Generator durch einen Gaskanal, der hier zugleich die Düse bildet, in den Kalkbrennofen. Der Düsenquerschnitt beträgt nahezu $^2/_5$ von der lichten Lufteinströmungsöffnung des Rostes oder 0,139 vom grössten Schachthorizontalschnitt. Es verbrennen deshalb pro Quadratmeter Düse und Stunde etwa 230 Kilo Kohlen. Die Regulirung der Gaseinströmung erfolgt theils durch Schliessen der Aschenfallthüren, theils durch einen feuerfesten, geraden Stein, welcher in die Düse hineingeschoben wird, deren Querschnitt sich nach dem Schachte verengt. Soll die Gaseinströmung ganz abgeschlossen werden, so öffnet man die Kalkabzugsöffnungen, wodurch der Ofenzug in den Generatoren aufgehoben wird, die Gase dringen dann durch die Roste zurück. Die Zuführung der Verbrennungsluft erfolgt mittelst eines gusseisernen Luftvertheilungsapparates in der Mitte des Kalkofens, in welchem durch ein, unter der Ofensohle gelegenes Ventilationsrohr aus Eisenblech die Luft von ausserhalb des Gebäudes hineingeleitet wird. Der Luftvertheilungsapparat dient zugleich zur Erhitzung der Luft und besteht in einem aus der Mitte der Ofensohle vertikal aufsteigenden, gusseisernen Rohre, welches mittelst eines gusseisernen, kegelförmigen Schirmes so bedeckt wird, dass unter dem Letzteren in einem ringförmigen Querschnitt die Luft nach unten ausströmt. Im Inneren des Rohres ist ein Blechcylinder mit kegelförmigen Enden befestigt, um die Luft an die durch Berührung mit dem gar gebrannten, hellrothglühenden Kalk erhitzten Rohrwände zu drängen. Die Querschnitte der Luftwege sind so construirt, dass die Luft von 0 bis 300° C. erhitzt werden kann, ohne von dem kalten Ventilationsrohre bis an die hellrothglühenden Schirmwände Spannungsverluste zu erleiden. Die Regulirung der Verbrennungsluft erfolgt mittelst einer Drosselklappe, welche in das Ventilationsrohr einge-

schaltet, und über welcher eine Explosionsklappe an dem Luftvertheilungsapparat angebracht ist.

Der Schacht des Ofens ist so construirt, dass der aus einer Düse dringende Gasstrom, seinem natürlichen Zuge nach oben entgegen, möglichst nach der Schachtmitte und nach den Seiten getrieben wird, um in einem Horizontalschnitt des Schachtes möglichst gleichmässige Hitze zu erzeugen. Zu diesem Zwecke ist der Schacht in der Höhe der Düsen von 2,80 Meter auf 2,60 Meter Durchmesser treppenartig zusammengezogen. Die Düsen sind im Gewölbe herabgezogen und in der Sohle auf 25 Centim. Tiefe ausgekehlt, so dass eine Nase entsteht, welche die expandirenden Gase nach unten und nach beiden Seiten der Düse in den ausgekehlten, ringförmigen Schachtraum unter den Treppenabsatz drückt. Der Fassungsraum des Schachtes beträgt über den Düsen 32,18 Cubikm., unter den Düsen 11,47 Cubikm.

Durch die angegebenen Einrichtungen werden Gas- und Luftstrom auf ihrem Wege durch den glühenden Kalk so vorgewärmt, dass sie beim Zusammentreffen in der Schachtmitte mit dem höchsten pyrometrischen Wärmeeffekte verbrennen. Die Temperatur vermindert sich nach den Schachtwänden hin, was durch die Schaulöcher leicht beobachtet werden konnte, und die Verbrennungsprodukte bilden sowohl vor, als nach dem Ziehen des Kalkes weisse Dämpfe.

Der Gasofen gestattete eine um die Hälfte längere Campagne, als die Rumford'schen Oefen und war zuletzt ausschliesslich mit einer auf den Heizeffekt der böhmischen Braunkohlen mit 3400 bis 3600 Calorien oder 5,3 bis 5,6facher Verdampfung wirkliche Nutzleistung berechneten Gattirung von: 40 Maass oberschlesischer Backkohle und 60 Maass märkischer, erdiger Braunkohle im Betriebe und zwar, bei einer Kohlenersparniss gegen die mit böhmischer Braunkohle betriebenen Rumford'schen Oefen von 10 bis 12 Pf. pro 100 Kilo Stückkalk. Die Produktion des Gasofens von 10600 Kilo pro Tag ist nach dem Verhältniss des kleineren Schachtraumes von 32,18 Cubikm. gleich gross, wie bei den anderen Oefen. Die Gleichmässigkeit des Brandes liess ebenfalls nicht viel zu wünschen übrig. Der gare Kalk wird nach je 6 bis 8 Stunden in einer nach der Glut in den Schaulöchern erfahrungsmässig zu bemessenden Menge gezogen. Die Sicherheit, den besten, eben garen Kalk darzustellen, ist auch bei Gasheizung nach einiger Uebung der Arbeiter unschwer zu erreichen.

Le Bel und Moysan [1]) liessen sich (in Frankreich) einen zum Brennen von Gyps und von Kalk eignenden Ofen patentiren.

L. Ramdohr [2]) (in Aschersleben) construirte einen Ofen zum Brennen von Gyps mit Unterfeuerung.

---

1) Le Bel und Moysan, Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVII Nr. 4 p. 191.

2) L. Ramdohr, Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1877 Nr. 2 p. 11; 3 p. 20.

J. Haver-Droeze[1]) bestimmte die Löslichkeit des Gypses in Wasser. Es folgt aus seinen Versuchen, dass die Löslichkeit folgende ist:

	$CaSO_4,2H_2O$	$CaSO_4$
bei $5^1/_2{}^0$ C.	1 : 412	1 : 520
„ $13^1/_2$ „	1 : 401	1 : 507
„ $19^1/_2$ „	1 : 372	1 : 470
„ 24 „	1 : 366	1 : 463
„ 36 „	1 : 359	1 : 454

Die Bedingungen, welche zur Herstellung eines normalen Gypsmörtels erforderlich sind, lassen sich, wie Lorenz und Tiemann[2]) in einer grösseren Arbeit nachweisen, folgendermaassen zusammenfassen: 1. Das Brennen des Gypses muss bei einer Temperatur von höchstens 130° C. erfolgen, damit er nicht todt gebrannt wird und dadurch die Fähigkeit verliert, mit Wasser angerührt zu löschen und zu erhärten. Der Gewichtsverlust durch das bei dem Brennen entzogene Krystallwasser muss 17 bis 18 Proc. betragen. 2. Der gebrannte Gyps darf nicht zu einem feinen Pulver gemahlen werden, weil er, in diesem Zustande mit Wasser angemengt, fast augenblicklich erhärtet. Die Zerkleinerung muss ungefähr bis zur Grösse des krystallinischen Kornes fortgesetzt werden, welches der rohe Gyps in natürlichem Zustande zeigt. Letzteres dürfte etwa der Grösse der Quarzkörner in grobem Mauersande entsprechen. 3. Wegen der hygroskopischen Beschaffenheit des gebrannten Gypses ist derselbe an einem trockenen Ort aufzubewahren und möglichst bald zu verarbeiten. 4. Die Vermischung mit Wasser muss durch ruhiges und gleichmässiges Umrühren und Umwenden des Gypses erfolgen, damit eine möglichst gleichmässige Wasseraufnahme stattfindet und Luftblasen vermieden werden. 5. Beim Einrühren darf nur so viel Wasser zugesetzt werden, als zur Bereitung einer möglichst gleichmässigen Mörtelmasse unbedingt erforderlich ist, weil der mit einem Ueberschusse von Wasser angerührte Gyps auch nach der Verdunstung des letzteren dasselbe Volumen behält, wodurch die Mörtelmasse poröser und weniger fest wird. 6. Das Einrühren des Gypses und die Verarbeitung muss mit möglichst grosser Schnelligkeit bewirkt werden, damit der Krystallisationsprocess und die Aneinanderfügung der einzelnen Theile nicht gestört werde. 7. Durch geringe Beimischung von Kalk, Sand, Ziegelmehl etc. wird die Festigkeit des Gypsmörtels, wie die vorliegenden Untersuchungen ergeben, nicht erhöht. 8. Die Festigkeit des Gypsmörtels ist wesentlich abhängig von der primitiven Beschaffenheit des verwendeten Rohmaterials, da der Gyps nach der Wasseraufnahme bestrebt ist, in seine ursprüngliche

---

1) J. Haver-Droeze, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 330.

2) Lorenz und Tiemann, Zeitschrift für Bauwesen 1877 p. 113; Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1877 Nr. 19 p. 150; Industrie-Blätter 1877 Nr. 31 p. 282.

krystallinische Struktur zurückzukehren. Diese Beobachtung wurde bekanntlich bereits von Gay-Lussac gemacht. —

Wie im Jahresbericht pro 1875 [1]) gesagt wurde, hatte die Königl. Preussische Regierung einen Preis, betreffend die Conservirung von Gypsabgüssen ausgeschrieben. Die Preisfrage ist von W. Reissig [2]) (aus Darmstadt) gelöst worden. Das Verfahren selbst abwaschbare Gypsgüsse herzustellen, in folgendes. Es soll bewirken nicht nur

1) die Herstellung gegen Abwaschungen widerstandsfähiger Gypsoberflächen,

sondern soll auch zugleich:

2) das Eindringen von Staub etc. in diese verhindern und die vorzunehmenden Reinigungen erleichtern.

Wenn man sich aller bisherigen praktischen Erfahrungen bedient, um möglichst dichte und deshalb widerstandsfähigste Gypsgüsse zu bereiten; wenn man dieselben dann noch mit Stearin etc. tränkt und nun in Wasser legt, so findet man, dass dieselben trotzdem erweichen und Gyps sich auflöst. Wählt man ein roth oder blau etc. gefärbtes Wasser, so lässt sich die fortschreitende Auflösung leicht durch das Auge erkennen und es hat sich sogar gezeigt, dass aus einer dicht eingerührten Masse von Gyps in durch Chromoxyd unlöslich gemachtem Leim bei nachherigem Einweichen in Wasser der Gyps nach und nach vollständig verschwand, ein schwammartiges Gerippe des Leims zurücklassend. Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass das Stearinisiren etc. des Gypses allein nicht genügt, gegen Abwaschungen vollständig widerstandsfähige Gypsgüsse zu bereiten, sondern hierzu unbedingt der Gyps als solcher in eine in Wasser und respektiv warmer Seifenlösung unlösliche Verbindung übergeführt werden muss. Vielfache Versuche haben nun gelehrt, dass dieses Resultat praktisch und mit Beibehaltung der äussersten Schärfe sich nur erreichen lässt, wenn man den schwefelsauren Kalk

a) durch Barytwasser in schwefelsauren Baryt und Aetz- respektiv kohlensauren Kalk und

b) durch kieselsaures Kali in kieselsauren Kalk

umwandelt.

Die so behandelten Gypsflächen sind nun zwar an und für sich unangreifbar für warmes Wasser und respektiv warme Seifenlösung; sie bleiben, ihrer Darstellung nach, aber immer porös, halten Staub etc. gerne fest und ziehen dann bei dem ersten Berühren mit Wasser alle die Verunreinigungen mit diesem begierig ein. Zur Vermeidung dieser Uebelstände bei der Reinigung überzieht man daher nachträglich die unlöslich gemachten Gypsflächen noch mit einer spirituösen Seifenlösung, die an

---

1) Jahresbericht 1875 p. 766.

2) W. Reissig, Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses 1877 p. 386; Gewerbl. für das Grossherzogthum Hessen 1877 Nr. 28 p. 218; Industrie-Blätter 1877 Nr. 32 p. 285; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 345.

und für sich leichter, tiefer und reichlicher eindringt, als eine wässerige Lösung, die eine die Poren reichlicher ausfüllende Schichte nach dem Verdampfen des Alkohols bildet und bei dem Waschen selbst als Seifenwasser verwandt wird, das den auf ihm sitzenden Staub etc. leichter fortführen lässt, ohne dass er eindringen kann. Nach diesen einleitenden Worten geht der Verf. in die Details der beiden Modifikationen ein.

a) Mit Barytwasser. Dieses ist das einfachste, leichtest ausführbare und billigste Verfahren; es gründet sich darauf, dass der Gyps sich durch Barytwasser in schwefelsauren Baryt und Aetzkalk umsetzt, der an der Luft dann in kohlensauren Kalk übergeht. Zur Darstellung des Barytwassers schüttelt man 1 Theil krystallisirten Barythydrats mit circa 20 Theilen destillirten Wassers so lange, als sich noch etwas löst, und lässt dann die Flüssigkeit absetzen. Wenn sie klar geworden ist, so trägt man sie mittelst eines weichen Schwammes oder durch Uebergiessen auf die Gypsflächen auf, so lange diese noch aufsaugen und trocknet dann die Gegenstände in mässiger Wärme. Zieht dann, bei abermaliger Befeuchtung, das Barytwasser noch sehr leicht ein, so kann man sie damit nochmals übergehen; es ist dies aber in den meisten Fällen kaum nöthig. Mit vollständiger Trocknung sind dann die Gypse, die durch die geschilderte Behandlung zugleich ein weisseres und hübscheres Ansehen erhalten, zur Schlussbehandlung mit der spirituösen Seifenlösung bereit.

b) Mit kieselsaurer Kalilösung. Dieses Verfahren gründet sich auf die Umwandlung des schwefelsauren Kalkes in kieselsauren Kalk — eine äusserst harte, dauerhafte, unlösliche Verbindung — und zwar durch Anwendung eines schwach kalihaltenden kieselsauren Kalis [1]). Zur Darstellung der Lösung des letztgenannten Körpers wird eine Lösung von Aetzkali in Wasser, die circa 10 Proc. desselben enthält, in geeigneten Gefässen zum Sieden erhitzt und in dieselbe reine (eisenfreie) Kieselsäure eingetragen, so lange als dieselbe sich löst. Die erkaltete Flüssigkeit scheidet beim Stehen in der Regel ein etwas kieselsäurereiches Kali und Thonerde etc. aus; sie wird in gut verstopften Gläsern zur Klärung hingestellt und aufbewahrt. Anzurathen ist es, derselben unmittelbar vor ihrer Anwendung einige Stückchen reinen Kalis oder 1—2 Proc. desselben in Lösung zuzufügen. Sind die zu präparirenden Gypskörper sehr umfangreich, so ist es ferner zweckmässig, die so gefertigte Lösung zur Hälfte mit reinem Wasser zu verdünnen. Die Verkieselung

---

1) Das Wasserglas zum Härten des Gypses zu verwenden, ist keine neue Idee und schon v. Fuchs und Fr. Kuhlmann *sen.* (Jahresbericht 1855 p. 94; 1859 p. 205; 1867 p. 222; 1874 p. 410) stellten in dieser Richtung Versuche an, ohne befriedigende Ergebnisse zu erzielen. Auch zur Oberflächenhärtung von Gypsobjekten scheint mir heute noch Kieselfluorwasserstoffsäure, die man mit grösstem Erfolge zur Fixirung der Farben in der Stereochromie anwendet, und das von F. Stolba zu analogen Zwecken in Vorschlag gebrachte Kieselfluorkalium empfehlenswerther zu sein als das Kaliwasserglas. R. Wr.

der Gypsgegenstände selbst geschieht, indem man dieselben kalt — aber nur wenige Minuten — eintaucht oder die Lösung mittelst eines gut gereinigten Schwammes aufträgt oder sie als Staubregen auf die aufgestellten Gegenstände fallen lässt. Hat die fast momentane chemische Einwirkung stattgefunden, so wird der Ueberschuss der Lösung am besten mit etwas warmem Seifenwasser oder einer warmen Stearinseifenlösung entfernt und auch schliesslich dieses mittelst noch wärmeren, reinen Wassers weggeschafft. Noch schneller kann man Gypsgegenstände, die sich eintauchen oder leichter bewegen lassen, warm in der bezeichneten Weise behandeln; es genügt hierzu eine nur sehr kurze Zeit, aber einige Erfahrung. Dieselbe lässt leicht in jedem Falle die stattgefundene Umwandlung des Gypses erkennen die sich durch ein glattes, dichteres Ansehen manifestirt und ebenso leicht mit dem Gefühle durch den Nagel gefunden wird. Ihn längerer Einwirkung der Kalilösung auszusetzen, ist aber nicht rathsam und kann schädlich werden. Einige Uebung lässt aber leicht den richtigen Zeitpunkt treffen. Je frischer und reiner der Gyps ist und je poröser der Guss — um so mehr empfiehlt es sich, rasch zu arbeiten. Güsse, die mit altem schlechten Gypse bereitet sind, sind zur Verkieselung nicht brauchbar.

Nach der Ausführung eines der beiden beschriebenen Verfahren werden die getrockneten Güsse dann noch mit einem Schutzmittel — der spirituösen Seifenlösung — überzogen. Das schönste Aussehen jedoch, wie einen vorzüglich hohen Grad von Dauerhaftigkeit desselben, erhalten die Gypsgegenstände, die mit einer Auflösung von stearinsaurem Natron in starkem Weingeist behandelt worden sind. — Ein Erwärmen der betreffenden Lösungen wie der Gypsgegenstände ist nöthig und vortheilhaft, damit die Lösung vollständigst und möglichst tief eingesogen wird; es schadet nicht, dies mehrmals zu wiederholen, so lange ein Aufsaugen stattfindet. Mit dem Trocknen der so behandelten Gypsgegenstände sind dann die Operationen beendet, die dieselben gegen Abwaschungen vollständig widerstandsfähig machen. —

F. Filsinger[1]) (Gerichts- und Handels-Chemiker in Dresden) äussert sich über den nämlichen Gegenstand in folgender Weise: Ihrem Verhalten zur Substanz des Gypses nach lassen sich alle bisher hierfür in Vorschlag gebrachten Stoffe in zwei grössere Gruppen theilen, und zwar *erstens* in solche, welche, ohne eine chemische Verbindung mit einem der Compenenten des Gypses einzugehen, nur eine Ausfüllung der zwischen den einzelnen Theilchen vorhandenen Hohlräume bewirken und nach Verstopfung der oft nicht kleinen und äusserst zahlreichen Poren auf der Oberfläche des Abgusses eine für Wasser undurchlässige Schicht erzeugen. In die *zweite* Gruppe wären alle chemisch einwirkenden Stoffe zu rechnen, wobei eine scharfe Abgrenzung zu bilden aller-

---

1) F. Filsinger, Verhandlungen zur Beförderung des Gewerbfleisses 1877 Juni p. 286; Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1877 Nr. 38 p. 302; 39 p. 309; Industrie-Blätter 1877 Nr. 32 p. 285; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 345.

dings nicht leicht ist, da manchem der unter die erste Abtheilung zu zählenden Stoffe auch eine gewisse chemische Einwirkung nicht abgesprochen werden kann.

Zu den Methoden, welche auf vorwiegend *mechanischer* Einwirkung basiren, gehören in erster Reihe die verschiedenen Arten des Enkaustirens, das Tränken der Gypsabgüsse mit Stearinsäure, Paraffin, Wallrath, Wachs etc. direkt, durch Eintauchen der Gegenstände in die geschmolzenen Substanzen oder durch Einpinseln mit Lösungen derselben in Petroleum, Petroleumbenzin, Aether u. s. w. Unverkennbare Nachtheile dieser Operationen sind das Nachdunkeln bei der Stearinsäurebehandlung und der lebhafte Glanz, den die Abgüsse erhalten, der die Weichheit der Conturen und Formen gänzlich vernichtet und deshalb durchaus unzulässig erscheint.

Das älteste auf *chemischer* Einwirkung beruhende Imprägnirungsmittel für Gyps ist wohl der Alaun, welchem sich der Borax anschliesst. Beide Präparate sollen nach den ursprünglich angegebenen Vorschriften so benutzt werden, dass man Stücke des gebrannten Gypses mit den Lösungen in Wasser tränkt, sie trocknet, zum zweitenmale, aber bei einem geringeren Hitzegrad, brennt und den gemahlenen Gyps mit Alaun- respektive Weinsteinlösung anrührt. Man erhält so zwar Massen von ausgezeichneten Eigenschaften, allein die Umständlichkeit der Operationen würde das Alaun- respektive Boraxverfahren für die meisten Zwecke zu theuer werden lassen. Bei Anwendung des von Kuhlmann vorgeschlagenen Wasserglases und des schwefelsauren Zinkoxydes in Verbindung mit Leim nach Blashfield sind, wenigstens beim Wasserglase, Auswitterungen der entstehenden Umsetzungsprodukte zu befürchten. Das Knauer-Knop'sche Verfahren[1]) lässt in Milch durch Zusatz von Kalilauge das Kaseïn auflösen, dann Kaliwasserglas zufügen und mit der so erhaltenen Flüssigkeit den Gypsabguss mittelst eines Pinsels, und zwar von oben nach unten kreisförmig fortschreitend, anstreichen. Diese Methode hat Verf. nicht geprüft, kann deshalb auch nicht behaupten, dass ein durch Wirkung des Kalis auf den Käsestoff höchst wahrscheinliches Nachdunkeln wirklich eintritt, allein schon an anderen Uebelständen ist die Procedur so reich, dass, selbst wenn sie im Stande wäre, den beregten Zweck zu erfüllen, eine allgemeine Anwendung derselben in den Ateliers doch trotzdem kaum möglich erscheint.

Bei seinen eigenen Versuchen leitet ihn die Absicht, die einzelnen Bestandtheile des nicht unlöslichen und sehr porösen Gypses, die Schwefelsäure und den Kalk in vollkommen unlösliche chemische Verbindungen überzuführen und dadurch auf dem Abgusse eine möglichst starke Schicht für Wasser undurchlässiger Masse zu bilden. In erster Reihe betrachtet er für diesen Zweck alle jene Salze, deren Säuren mit dem Kalk unlösliche Verbindungen eingehen, also z. B. Phosphorsäure-, Borsäure-, Kohlensäure-Salze. Schon die ersten Experimente nach dieser

---

1) Jahresbericht 1865 p. 361.

Richtung zeigten die erwarteten Umsetzungen, aber auch den Uebelstand des allmäligen Auswitterns des gleichzeitig entstandenen löslichen Salzes, so dass weitere Proben dieser Art aufgegeben wurden. Für Unlöslichmachung der Schwefelsäure lag Anwendung des Baryts am nächsten und zwar, um Bildung löslicher, auswitternder Salze zu vermeiden, in Form von Aetzbaryt. Eine kalt gesättigte Aetzbarytauflösung lässt sich leicht und ohne besondere Sorgfalt mittelst eines weichen Pinsels und in reichlicher Menge auftragen, so dass der Abguss ein genügendes Barytquantum verschlucken kann. Bei kleineren Gegenständen kann man auch wohl ein kurzes Eintauchen anwenden. Schon während des Trocknens bemerkt man die mit dem Gyps vorgegangene Veränderung, das Abfärben beim Anfassen hört auf und die Masse zeigt sich wesentlich härter und fester. Da durch den Aetzbaryt aus dem schwefelsauren Kalk schwefelsaurer Baryt und Aetzkalk gebildet werden, so kam es nun darauf an, durch einen zweiten Anstrich letzteren zu neutralisiren und zwar unter Bildung eines möglichst unlöslichen Kalksalzes. Phosphorsäure und Oxalsäure gaben nicht die vermutheten Resultate, dagegen erfüllte die Borsäure den gewünschten Zweck besser. Abgüsse, die zuerst einen reichlichen Anstrich mit Barytwasser und nach dem Trocknen einen nicht so reichlichen Anstrich mit kalt gesättigter Borsäurelösung erhalten hatten, zeigten nur ausnahmsweise noch eine geringe Absorptionsfähigkeit für Wasser und liessen sich durch Schwamm und lauwarmes Seifenwasser nach absichtlich vorgenommener Bestäubung leicht und vollkommen reinigen.

Als Vorzüge dieses Baryt-Borsäure-Verfahrens möchte der Verf. nennen: 1) Die leichte Anwendbarkeit und Ausführung desselben, da auch bei den grössten Werkstücken ein reichliches Einpinseln genügend erscheint und keine Veränderung der Farbe zur Folge hat. 2) Schnelle und mühelose Bereitung der betreffenden Flüssigkeiten, welche, auch das Barytwasser, in gut verschlossenen Glasballons aufbewahrt und bis zum letzten Rest benutzt werden können. 3) Ausführbarkeit der Arbeit an jedem beliebigen Orte, ohne dass vorbereitende Operationen erforderlich wären. 4) Billiger Preis der Auflösungen, deren Materialwerth für Baryt nur ungefähr 3,0 Rmk., für Borsäure 5,0 Rmk., pro 100 Pfund betragen dürfte. 5) Völliges Eindringen der Agentien in die Gypsmasse und 6) beträchtliche Erhöhung der Härte und Festigkeit des Gypses und damit seiner Widerstandsfähigkeit gegen physikalische und chemische Einwirkungen überhaupt. —

Nach dem prämiirten Verfahren von G. Leuchs[1]) (in Nürnberg) macht man Gypsabgüsse mittelst Barytkalkwasser abwaschbar und zwar in folgender Weise: In grosse Zinkgefässe mit gutschliessen-

1) G. Leuchs, Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses 1877 Juni p. 386; Thonindustrie-Zeit. 1877 Nr. 35 p. 279; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 345; Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1877 Nr. 35 p. 279; 36 p. 283; 37 p. 294; 38 p. 302; Industrie-Blätter 1877 Nr. 33 p. 295.

den Deckeln stellt man Gitter von Zinkstreifen, die auf 3 Centim. hohen Füssen stehen. Die Zinkgefässe werden zu $^2/_3$ mit weichem Wasser von 12—20° C. gefüllt und durch wiederholtes Rühren wird in je 100 Liter desselben 4 Kilo geschmolzener oder 7 Kilo krystallisirter, Aetzbaryt, ferner 0,3 Kilo gebrannter, aber vorher mit Wasser gelöschter Kalk gelöst. Die Lösung soll circa 4° B. wiegen. Nachdem das Barytwasser klar geworden, ist es zur Aufnahme der Gypsabgüsse bereit. Dieselben werden an geeigneten Stellen mit gebleichter Schnur umwickelt und nach Entfernung des allenfalls auf dem Barytwasser befindlichen Häutchens in das Barytwasser so rasch als möglich zunächst mit der rechten Seite und dann vollständig eingetaucht und auf das Zinkgitter gestellt. Hohlgüsse sind zunächst durch eine rasche Bewegung zu tränken, dann volllaufen zu lassen und mit der geschlossenen Seite nach unten einzuhängen. Nachdem die Bindfaden oberhalb des Flüssigkeits-Niveaus befestigt sind, werden die Zinkgefässe zugedeckt. Je nach der Stärke der zu erzielenden waschbaren Schicht lässt man die Gypsabgüsse 1—10 und mehr Tage darin verweilen. Nach Abheben des Deckels und nach Entfernung etwa gebildeter Barythaut werden die Gypsabgüsse an den Fäden emporgezogen mit Kalkwasser abgespült, abtropfen gelassen und mit weissem baumwollenen oder leinenen Lappen sorgfältig abgetrocknet und, ohne sie mit den Händen zu berühren, an staubfreien warmen Orten getrocknet. In derselben schon gebrauchten Barytlösung können, nach etwa nöthiger Verstärkung, Zugabe von Baryt und etwas Kalk wieder frische, zu härtende Abgüsse behandelt werden. Zum Härten können nur Gypsabgüsse Verwendung finden, welche frei sind von Staub, Russ und Schmutz, von färbenden Theilen des Wassers, des Kolophoniums und von Oelfirniss, der Seife und des thierischen Leims aus den Formen, ferner vom Schweiss der Hände.

Zeigen trotz aller Vorsicht die Gypsabgüsse nach der Behandlung vereinzelte gelbe Flecken, so können dieselben auf nachstehende Weise gebleicht werden. Man bestreicht die vollkommen trockenen und mit Kohlensäure gesättigten barytirten Gypsabgüsse mit Wasser und Terpentinöl und setzt sie in Glaskästen den direkten Sonnenstrahlen aus. Hierdurch verschwinden alle Flecken organischer Natur; Rost- Russ- und Mineral-Staubflecken werden aber selbstverständlich hierdurch nicht entfernt.

An Stelle des kalten Barytkalkwassers können die Gypsabgüsse auch $^1/_2$ Stunde in eine 40—50° C. heisse, concentrirte Barytlösung eingestellt werden; eine solche bietet den Vortheil, dass die Gypsabgüsse im feuchten, nicht getrockneten Zustande verwendet werden können, Da die so behandelten Abgüsse aber nicht tief gehärtet und noch porös sind, so lässt man zweckmässig ein längeres kaltes Bad folgen. Das Waschen der Gypsabgüsse ist mit einem weichen von anhängenden Sand, Kalkstein u. s. w. befreiten, mit lauem Wasser benetzten und stark eingeseiften Schwamme, hierauf mit reinem Wasser vorzunehmen. Es darf erst in Anwendung kommen, nachdem die Gypsabgüsse vollkommen

trocken geworden und mit Kohlensäure gesättigt sind. Ein Zusatz von etwas Terpentinöl zur Seife ist nützlich, indem es beim Stehen der Gypsabgüsse bleichend wirkt. Die Anwendung heisser oder kochender Seifenlösungen ist zu vermeiden.

Die Anwendung des im Vorstehenden von G. Leuchs beschriebenen Härteverfahrens auf die Gypsformen, um das Tränken mit Wachs, Kolophonium und Leinölfirniss zu umgehen, wird als eine Reform der Gypsgiesserei betrachtet werden dürfen, indem an Stelle schmutzigbraun gefärbter, durch das Oel noch weicher gewordener bisheriger Formen weisse, leicht zu reinigende, harte und dauerhaftere Gypsformen verwendet werden, aus welchen leicht reine und sehr scharfe Abgüsse erhalten werden. Die gehärteten Gypsformen sind vor ihrer Verwendung schwach mit Mohnöl einzustreichen, wodurch die Formen sich leicht von dem Gypsabguss lösen lassen. Trägt man in die Gypsformen zunächst dünnen und hierauf consistenteren Gypsbrei ein und befeuchtet den heiss und fast hart gewordenen, noch in der Form befindlichen Guss mit so viel lauem Wasser als er einzusaugen vermag, so condensirt sich zwischen dem Guss und der Form Wasserdampf, welcher auch ohne die Mitanwendung eines öligen Zwischenmittels leichtes Loslösen der Formen ermöglicht, ja dieses erfolgt meist unter vernehmlichem Knacken von selbst. Bei Innehaltung oben genannter Giessmethode gelingt das Loslösen der Gypsabgüsse, auch wenn als Zwischenmittel Wasser oder wässerige Kochsalz- oder Glaubersalz- oder andere Salzlösungen angewandt werden. Die Vermeidung des Oels als Zwischensubstanz ist für scharfes Abgiessen zarter Formen von Werth. —

Auch R. Jacobsen[1]) (in Berlin) beschäftigte sich mit der vorliegenden Frage. Man stellt sich eine möglichst neutrale Seife aus Stearinsäure und Natronlauge her, löst sie in etwa dem Zehnfachen ihres Gewichtes heissem Wasser auf und tränkt die Figur mit der so heiss als möglich anzuwendenden Seifenlösung durch Begiessen oder Eintauchen. Ein solcher Ueberzug ist farblos, stösst das Wasser ab, duldet ein Abwaschen selbst mit lauwarmem Seifenwasser und hält keinen Staub fest. Die Waschbarkeit des Ueberzuges beruht darauf, dass das stearinsaure Natron in kaltem Wasser unlöslich und erst in heissem Wasser löslich ist. Zum Reinigen so präparirter Gypsabdrücke ist lauwarmes Wasser ausreichend, Seifenwasser gar nicht erforderlich. Nicht präparirte Gypsabgüsse werden gewöhnlich von Staub durch Abwaschen mit Seifenwasser gereinigt; nach des Verf.'s Versuchen muss er annehmen, dass hierbei zwar im Augenblicke der grösste Theil des Schmutzes fortgenommen wird, dafür aber eine dünne Seifenschicht zurückbleibt, die später um so schneller den Staub annimmt und zurückhält. Versuche, den Gyps zuerst mit Alaun und dann mit Seifenlösung zu behandeln und so den Gyps mit einer wasserunlöslichen Thonerdeseife zu imprägniren, gaben einen

---

1) R. Jacobsen, Industrie-Blätter 1877 Nr. 1 p. 6; 14 p. 6; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 85; Chem. Centralbl. 1877 p. 256.

zwar wasserfesten, aber den Staub begierig aufnehmenden Ueberzug. Ebenso verhielt sich ein Ueberzug, mit einer Lösung von stearinsaurer Thonerde in Benzol gemacht. Man kann den Gyps auch dadurch abwaschbar machen, dass man ihm mit einer Lösung von möglichst heller, wenig oxydirter Oelsäure in Petroleumäther tränkt. Diese Lösung wird kalt auf den Gypsgegenstand so oft aufgetragen, als der Gyps davon noch absorbirt: der Ueberschuss ist abzuwischen. Nachträgliches Verseifen des Ueberzuges von Oelsäure, z. B. durch Bestreichen mit Kalkwasser, ist nicht rathsam, da die entstandene Kalkseife zwar energisch das Wasser abstösst, dafür aber um so leichter und hartnäckiger später Staub aufnimmt und zurückhält, ähnlich wie die lithographische Zeichnung, ebenfalls eine fettsaure Kalkverbindung, leicht Staub und Farben annimmt. Der mit Oelsäure imprägnirte Gyps darf nicht mit Seifenwasser gewaschen werden, weil dieser die Oelsäure aufnehmen würde, sondern ist vom Staube durch Abreiben mit Oelsäure sehr leicht zu reinigen. Wenn man keine zu dunkle Oelsäure verwendet, ist der gelbliche Farbenton, den der Gyps durch diese Präparation erhält, nicht störend. Jedenfalls gibt das zuerst beschriebene Ueberziehen mit heisser Stearinseifenlösung die besten Resultate und ist besonders bei voluminösen Gypsabgüssen zu empfehlen, da eine einfachere Manipulation als das Uebergiessen wohl nicht denkbar ist; bemerkenswerth ist, dass hierbei nicht alle Gypssorten gleich gut das heisse Stearin aufnehmen. Bei dem gebräuchlichen Stearinisiren müssen die Gegenstände bekanntlich in ein Bad von geschmolzenem Stearin gebracht werden. Seit über Jahresfrist haben sich mit Stearinseife getränkte Gypsgegenstände unverändert erhalten. Ein Ueberzug mit Stearinseife: 1) vermindert die Stärke des Abgusses nicht, 2) die Feinheit der Form wird absolut erhalten, 3) der Gyps behält seine Farbe, 4) Abwaschungen mit lauwarmem Seifenwasser (wie oben bemerkt, genügt einfach lauwarmes Wasser) hält der Ueberzug aus, 5) Grösse und Form der Gypsabgüsse bilden kein Hinderniss für die Anwendung. —

Literatur über Keramik, Glasindustrie und Cementfabrikation.

Die periodische Literatur über sämmtliche Zweige der Keramik hat in den letzten Jahren in Deutschland die erfreulichsten Fortschritte gemacht und die Redaktion der Zeitschriften ist mit geringen Ausnahmen in so treffliche Hände gekommen, dass die deutsche Keramik heute auf dem besten Wege ist, zu denjenigen Gewerbszweigen gezählt zu werden, die einer gründlich wissenschaftlich und wirthschaftlich durchforschten Grundlage sich erfreuen und der deutschen Industrie zur Ehre gereichen. Die schwachen Stellen, die dort sich noch zeigen, wo die Keramik mit der Kunst sich verquickt, werden bei dem ernsten Streben der Praxis, der eifrigen Benutzung der Vorbilder und des Unterrichtes in unseren Gewerbemuseen und durch die keramische Literatur, die ihre Aufgabe mit Ernst und Gewissenhaftigkeit erfüllt, sicherlich mit der Zeit verschwinden.

Die hervorragendsten der Zeitschriften und selbständigen Werke, die es mit dem Thon und seiner Verarbeitung nach allen Richtungen zu thun haben, sind folgende:

1) Notizblatt des deutschen Vereins für Fabrikation von Ziegeln, Thonwaaren, Kalk und Cement. Redigirt von Fr. Hoffmann, Baumeister. XIII Jahrgang. Berlin 1877. Bureau des Vereins: Kesselstrasse 7.

2) Thonindustrie-Zeitung. Wochenschrift für die Interessen der Ziegel-, Terracotten-, Töpferwaaren-, Steingut-, Porcellan-, Cement- und Kalkindustrie. Herausgegeben durch das chem. Laboratorium für Thonindustrie von Dr. H. Seger und Dr. Jul. Aron. Berlin 1877. Fennstrasse 14.

3) Sprechsaal, Organ der Porcellan-, Glas- und Thonwaaren-Industrie. Herausgeber und Redakteur Fr. Jac. Müller in Coburg. X. Jahrgang. 1877. Dietz'sche Hofbuchdruckerei in Coburg.

4) Deutsche Töpfer- und Ziegler-Zeitung. Begründet von A. Türrschmidt, redigirt von Rud. Biedermann. VIII. Jahrgang. 1877. Verlag von G. Knapp in Halle a/S. Redaktion und Expedition in Berlin, Kesselstrasse 7. —

5) Zeitschrift für die gesammte Thonwaarenindustrie und verwandte Gewerbe. Redakteur H. Stegmann. 2. Jahrgang. Braunschweig 1877. J. H. Meyer.

6) Der Thonwaarenfabrikant. Zeitschrift für Ziegler-, Hafner-, Kalk- und Cementindustrie. Organ des schweiz. Ziegler-Vereins. Herausgegeben von Jacob Bührer. Jahrgang 1877. Stuttgart A. Schaber.

7) Deutsche Töpfer-Zeitung. Organ für Töpfer-, Porcellan- und Ofenfabrikanten, Ziegler und die damit verwandten Industriezweige. Herausgegeben von E. Haupt. 1. Jahrgang 1877. Naumburg.

Ferner sind über *Keramik, Glas- und Cementindustrie* nachstehende Werke erschienen:

8) C. Bischof. Die feuerfesten Thone, deren Vorkommen, Zusammensetzung, Untersuchung, Behandlung, Anwendung. Mit Berücksichtigung der feuerfesten Materialien überhaupt. Mit 4 lithogr. Tafeln und 95 Holzschnitten. Leipzig 1877. Quandt und Händel.

9) Die antiken Thongefässe in ihrer Bedeutung für die moderne Gefässindustrie. Mit Unterstützung des k. bayer. Staatsministeriums des Innern herausgegeben vom bayerischen Gewerbemuseum in Nürnberg; bearbeitet von Dr. J. Stockbauer, Custos am bayer. Gewerbemuseum, und H. Otto, Prof. an der k. Kunstgewerbeschule zu München. In 5 Lieferungen. Nürnberg 1876, Fr. Korn'sche Buchhandlung.

Das k. bayer. Gewerbemuseum, welches unter Stegmann's thatkräftigen Leitung eine so umfassende und erfolgreiche Wirksamkeit ausübt wie kaum eine andere der gleichartigen deutschen Anstalten, hat sich durch Veröffentlichung des obengenannten Werkes neuen Anspruch auf den Dank aller Derjenigen erworben, denen an der Förderung des deutschen Kunstgewerbes gelegen ist. Diese Veröffentlichung soll einem dreifachen Zweck dienen, sie soll 1) dem praktischen Gefässbildner eine Auswahl der verschiedensten Formen griechischer Thongefässe, ihrer Theile und der darauf angebrachten Dekorationen bieten, mit erklärenden Notizen über die Verwendbarkeit derselben in der modernen Gefässindustrie, 2) dem kunstgewerblichen Zeichner etc. eine Anleitung geben, wie die Alten ihre Produkte von Zweck, Stoff und Technik abhängig bildeten und das auf denselben angebrachte Ornament zum Ausdruck des der Bildung der verzierten Theile zu Grunde liegenden Gedankens gestalteten, und 3) endlich den Gewerbe- und Fortbildungsschulen als Material für den Zeichnungsunterricht eine Reihe der besseren Ornamente bieten, die durch ihre vorgeführte praktische Verwendung noch eine besondere Bedeutung haben. Es liegen von dem Werke bis jetzt zwei Lieferungen vor; jede derselben enthält 5 Tafeln, in Farbendruck musterhaft ausgeführt, deren jede von einem Blatt Text begleitet ist. Den Verff. ist es gelungen, ihrer Aufgabe in so vorzüglicher Weise gerecht zu werden, dass die Verbreitung des Werkes in Fachkreisen mit vollem Recht als ein aussichtsreiches Mittel zur Förderung unserer Kunstindustrie bezeichnet werden darf. Damit soll nicht etwa gesagt sein, dass wir das direkte Copiren der vorgeführten, an sich mustergiltigen Originale als empfehlenswerth bezeichnen wollen, ebenso wenig thun dies die Verfasser. Den Hauptgewinn, der aus der Benutzung des Werkes zu ziehen ist, erblicken wir vielmehr in der klaren Erkenntniss der einfachen, aber jetzt ebenso wie vor Jahrtausenden einzig richtigen Gesetze, nach welchen die Griechen ihre Gefässe bildeten und dekorirten. Zum Nachweis dieser Gesetze werden die einzelnen Gefässtheile besprochen und zwar in den vorliegenden beiden Lieferungen die Fussbildungen, die Dekorationen am untern Theile des Gefässkörpers und die Bildungen, sowie die Dekorationen des Gefässhalses.

D. in Chemnitz.

10) Fr. Jaennicke, Grundriss der Keramik in Bezug auf das Kunstgewerbe. Stuttgart 1878. P. Neff. Mit etwa 400 Illustrationen in Holzschnitt und über 2500 Marken und Monogrammen. 110 bis 115 Bogen (à 8 Seiten). Eine historische Darstellung ihres Entwickelungsganges in Europa, dem Orient und Ostasien von den ältesten Zeiten bis auf die Gegenwart.

11) G. Seelhorst, Glas, Porcellan und Thon auf der Centennialausstellung des Jahres 1876 in Philadelphia.

Ein ausführliches Referat über die Gruppe der Glas- und Thonwaaren-Industrie in Philadelphia, in welcher der Verf. als Preisrichter fungirte. Es ist abgedruckt in den „Berichten der Deutschen Preisrichter an die Reichskommission für die Weltausstellung in Philadelphia". Berlin 1877. C. Heymann's Verlag (p. 112—129).

12) G. Seelhorst, Vortrag über die Thon- und Glasindustrie auf der Weltausstellung in Philadelphia.

Die den Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses (1877) beigegebenen Sitzungsberichte vom 5. Februar 1877 (p. 30—41) bringen die Reproduktion eines von Seelhorst gehaltenen, höchst gediegenen und eingehenden Vortrages über die von ihm gemachten Wahrnehmungen in seiner Eigenschaft als Mitglied des Preisgerichtes in Philadelphia im Sommer 1876 in Betreff der Thon- und Glasindustrie. Ein erhöhtes Interesse beansprucht

dieser Vortrag durch die Vergleiche namentlich der amerikanischen Glasindustrie mit der deutschen, wobei das Zünglein der Wage nicht zu Gunsten der Fabrikation Deutschlands sich entscheidet [1]).

13) Ad. Frank, Beleuchtung des Seelhorst'schen Vortrages.

Die Sitzungsberichte vom 7. Mai 1877 der Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses bringen einen Vortrag Ad. Frank's, des gewiegten Kenners der deutschen Glasindustrieverhältnisse, in welchem derselbe auf Grund vielfacher statistischer Notizen den Beweis zu führen sucht, dass Seelhorst doch mitunter etwas zu sehr durch die gefärbte Brille gesehen und die deutsche Glasindustrie im Allgemeinen zu herbe beurtheilt habe. Wir bedauern aufrichtigst, aus Frank's Vortrage, der interessante Fragen, die Glasindustrie betreffend, in Fülle enthält, keinen Auszug bringen zu können, und müssen uns begnügen, die Aufmerksamkeit der Leser des Jahresberichts auf den Vortrag zu lenken, der für alle, die unter dem Banner der Technik leben, Praktiker wie Lehrer, reichlichen Stoff zum Anregen und zum Nachdenken gibt [2]).

14) Herm. Zwick, Das Wasserglas, seine Natur und seine Bedeutung für die Industrie und Technik. Zürich 1877, Orell, Füssli und Comp.

15) Einiges über Hartglas, zusammengestellt und herausgegeben von dem Centralbureau der deutschen Hartglas-Industrie. Berlin 1877. Stahl.

16) Die Bedeutung der Gasfeuerung und Gasöfen für das Brennen von Porcellan, Steingut, feuerfesten, glasirten und anderen Thonwaaren, Ziegelfabrikaten, Cement, Kalk etc., sowie für das Schmelzen des Glases. Mit einleitenden Abhandlungen über Wärme und Verbrennung, Brennstoffe und die Theorie der Gasfeuerung. Studien und Erfahrungen von H. Stegmann. Mit 58 Holzschnitten. Berlin 1877. Jul. Springer.

Die Umwandlung der Brennmaterialien vor ihrer Verbrennung in Gase ist nach dem Ausspruche des als Autorität allgemein anerkannten Pyrotechnikers C. Schinz ein so grosser Fortschritt auf dem Gebiete der technischen Wärmeerzeugung und in seinen Folgen so bedeutungs- und zukunftsvoll, dass die vortheilhaft ermöglichte Vergasung der Brennstoffe zur technischen Heizung den grössten Fortschritten beigezählt werden muss, die je auf dem Felde der angewandten Naturwissenschaft erblüht sind. Jeder Beitrag zur Vervollkommnung der auf Gasanwendung basirten Feuerungstechnik ist daher mit Freude zu begrüssen und die Fachkreise können dem Verf. des vorliegenden Werkes nur dankbar dafür sein, dass er es unternommen, eine genaue, wissenschaftlich und kritisch gehaltene Schilderung der Bedeutung der Gasfeuerung und Gasöfen für die Keramik, Cementbereitung und Glasfabrikation zu schreiben, die

---

1) Seelhorst's in Berlin gehaltener Vortrag ist abgedruckt ferner im Sprechsaal 1877 Nr. 16, 17, 18, 20 und der Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1877 Nr. 13 p. 102.

2) Gegen einige Punkte des Frank'schen Vortrages erhob Seelhorst (Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1877 Nr. 41 p. 324) Einwendungen. Der Vortrag Frank's ist ausser in den Verhandlungen (p. 87—95) abgedruckt im Sprechsaal 1877 Nr. 26 p. 190; 27 p. 198; 28 p. 207; ferner in der Töpfer- u. Ziegler-Zeit. 1877 Nr. 24 p. 188; 25 p. 197; 26 p. 206; 27 p. 212.

ihres Gleichen in der technologischen Literatur noch nicht hat. Das Buch, so schön ausgestattet, dass selbst ein Fr. Reuleaux sich befriedigt erklären würde, sei unsererseits bestens empfohlen. R. Wr.

17) Liebold. Die neuen continuirlichen Brennöfen zum Brennen von Ziegelsteinen, Kalk, Thon u. s. w. Mit 60 Holzschnitten und lithogr. Tafeln. Leipzig 1877. G. Knapp.

18) J. F. Rühne. Lehrbuch der Kalk-, Cement-, Gyps- und Ziegelfabrikation. Braunschweig 1877. Fried. Vieweg & Sohn.

Das Werk bildet einen Theil des Lehrbuchs der rationellen Praxis der landwirthschaftlichen Gewerbe von Otto, welches in siebenter Auflage von Prof. K. Birnbaum in neuer und zeitgemässer Bearbeitung herausgegeben wird. Der Verf. hat sich bei der neuen Bearbeitung bemüht, die genannten Industrien so zu schildern, wie sie heute in Wissenschaft und Praxis stehen und dessen Arbeit zeichnet sich vor allen den zahlreichen Werken, die wir über dieselbe besitzen, vortheilhaft dadurch aus, dass die neueste reichhaltige keramische Literatur darin verwerthet ist. Der geringe Raum, welcher dem Werke angewiesen worden ist, hat den Verf. an vielen Stellen verhindert, auf die Details, auf das gleichsam Handwerksmässige in der Ausübung der Gewerbe einzugehen, er entschädigt aber für diesen Mangel reichlich dadurch, dass er es sich angelegen sein lässt, die Grundsätze, welche nach Wissenschaft und Erfahrung die Fabrikation leiten sollen, darzulegen. Man sieht es dem Werke an, dass der Verf. mit Lust und Liebe daran gegangen ist, in dieser Richtung etwas besseres zu schaffen, als es bisher die Literatur über Ziegelfabrikation aufzuweisen hat und man kann nur sagen, dass es ihm gut gelungen ist, sowohl seine eigenen reichen praktischen Erfahrungen als das wissenschaftliche und literarische Material in einer Form darzustellen, welche dem intelligenten und fortstrebenden Ziegler ungleich mehr Befriedigung und Stoff zur Belehrung bieten wird, als die älteren Werke über Ziegelfabrikation vermögen.

V. Gruppe.

Technologie der Nahrungs- und Genussmittel.

Mehl, Stärke, Dextrin.

Georg Holzner[1]) (in Weihenstephan) prüfte F. Heideprim's Tabelle für die Bestimmung der Trockensubstanz und des Stärkegehalts der Kartoffeln nach dem specifischen Gewichte und stellte auf Grund vielfacher Versuche folgende genaue Tabelle her. Die Bestimmung des Gehaltes an Trockensubstanz geschah dadurch, dass circa 10 Gramm im trockenen Luftstrome so lange einer Temperatur von 100° C. ausgesetzt blieben, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfand. Es wurde gefunden bei einem

	specifischen Gewichte	Trockensubstanz in Procent
a)	1,0872	20,14
b)	1,0952	21,87
c)	1,1094	24,56
d)	1,1136	26,00
e)	1,1168	26,26
f)	1,1174	26,38
g)	1,1185	26,94
h)	1,1198	27,06
i)	1,1214	26,56
k)	1,1223	27,48
l)	1,1254	27,96
m)	1,1282	28,81
n)	1,1317	30,13
o)	1,1367	30,52
p)	1,1383	31,01

A. Markl[2]) hat 46 Kartoffelsorten untersucht und für die besten derselben folgenden Stärkegehalt erhalten[3]):

---

1) Georg Holzner, Nobbe's landw. Versuchsstation 1877 p. 1; Organ des Central-Vereins für Rübenzuckerindustrie in der Oesterreichisch-Ungar. Monarchie, redigirt von Otto Kohlrausch 1877 Mai p. 314.

2) A. Markl, Organ des Central-Vereins für Rübenzuckerindustrie in der Oesterreichisch-Ungar. Monarchie, redigirt von Otto Kohlrausch 1877 Juni p. 378; Dingl. Journ. CCXXV p. 517; Chem. Centralbl. 1877 p. 678.

3) Jahresbericht 1875 p. 768.

Benennung der Kartoffeln	Spec. Gew.	Stärke	Trocken-substanz
Early Favourite	1,108	20,61	28,36
Gelbbunte sächsische Zwiebel .	1,110	21,09	28,86
Irra Goliath	1,110	21,09	28,86
Bresee's Prolific	1,111	21,33	29,10
Schwarze Sago	1,112	21,57	29,35
Farmers Blush	1,113	21,81	29,60
Late Rose	1,115	22,30	30,10
Rusticoat Pinkeye	1,115	22,30	30,10
Sächsische rothe Zwiebel . .	1,115	22,30	30,10
Peerless	1,116	22,54	30,35
Märkische (frühe) rothe Zwiebel	1,118	23,03	30,85
Frühe Hispania	1,118	23,03	30,85
Potatoe hundredfold fluke . .	1,120	23,52	31,36

Die beste Benutzung des Abflusswassers aus Kartoffelstärkefabriken ist nach M. Märcker[1]) die zur Berieselung der Wiesen.

E. Francis[2]) (auf Trinidad) bestimmte die Menge der Blausäure in den unter dem Namen Maniok oder Cassava bekannten Wurzelknollen. Man unterscheidet bittere Cassava von *Manihot utilissima* und süsse Cassava von *Manihot aïpi*. Dass in dem Safte des Manioks Blausäure enthalten ist, weiss man schon längst[3]), doch ist die Menge derselben noch nie bestimmt worden. Francis fand nun in den frischen Wurzelknollen und zwar in der

	süssen	*bitteren Varietät*
im Mittel	0,0168 Proc. HCN	0,0275 Proc. HCN
Maximum	0,0238 „ „	0,0442 „ „
Minimum	0,0113 „ „	0,032 „ „

J. Nessler[4]) empfiehlt folgende Methode des Nachweises von Schwerspath, Gyps, feinem Sand und Kreide im Mehle[5]). Zur Untersuchung des Mehles auf etwaige Verfälschung mit Mineralstoffen wird das Mehl gewöhnlich mit oder ohne Zusatz von Salpeter geglüht und in der geglühten Masse die Mineralstoffe bestimmt. In allen Fällen, wo es sich nur darum handelt zu prüfen, ob einem Mehle betrügerischer Weise Schwerspath, Gyps, Sand oder Kreide zugemischt

1) Märcker, Zeitschrift des landwirthschaftl. Central-Vereins der Provinz Sachsen 1876 Nr. 7; Organ des Central-Vereins für Rübenzuckerindustrie in der Oesterreichisch-Ungar. Monarchie, redigirt von Otto Kohlrausch Oct. p. 688; Dingl. Journ. CCXXV p. 394.

2) E. Francis, The Analyst 1877 April Nr. 13 p. 4.

3) Vergl. Boussingault's und Payen's Arbeit über die Cassava, Jahresbericht 1857 p. 234.

4) J. Nessler, Dingl. Journ. CCXXV p. 99; Chem. Centralbl. 1877 p. 672; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 366.

5) Vergl. Jahresbericht 1876 p. 699, 700 und 703.

wurde, ist nun folgendes Verfahren viel einfacher und nicht minder sicher. Das Mehl wird mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt (etwa 2 Gramm Mehl und 20 Gramm Wasser) und dann nach und nach unter Umrühren mit dem gleichen Raumtheile (also 20 Cubikcentim.) koncentrirte Schwefelsäure gemischt. Je nachdem die Schwefelsäure rascher oder langsamer zugegossen wird, tritt grösseres oder geringeres Erhitzen der Flüssigkeit ein; in allen Fällen löst sich das reine Mehl vollständig oder doch so weit auf, dass sich kein Satz im Gefässe bildet, während Schwerspath, Gyps und Sand sich am Boden des Gefässes ansammeln und hier leicht erkannt werden können. Bei Vorhandensein von kohlensaurem Kalk schäumt die Flüssigkeit, sobald man die Säure zugiesst, und der entstehende Gyps scheidet sich nach und nach ebenfalls am Boden des Gefässes ab. Im Mehle konnten in der Weise 2 Proc. zugesetzter Mineralstoffe mit Sicherheit erkannt werden. Zu bemerken ist noch, dass bei sehr langsamem Eingiessen der Säure die Flüssigkeit fast farblos bleibt, bei rascherem Eingiessen braunschwarz wird. In letzterem Falle löst sich das Mehl vollständiger auf und die Flüssigkeit wird durchsichtiger, so dass die ungelösten Mineralstoffe besser erkannt werden können.

Bondonneau[1]) stellte eine Untersuchung an über die Jodstärke. Er fand dabei, dass dieselbe eine Verbindung sei von Jod mit Stärke und nach der Formel $(C_6H_{10}O_5)_3J$ zusammengesetzt. Um sie im Zustande der Reinheit zu erhalten, behandelte man eine Lösung von Stärke, welche durch Einwirkung von Natronlauge auf in der 15—20-fachen Menge Wasser vertheilte Stärke erzeugt und darnach schwach sauer gemacht worden ist, mit einer Jodlösung in geringem Ueberschuss; die abgeschiedene Jodstärke wird in der Kälte mit durch Salzsäure schwach angesäuertem Wasser gewaschen, filtrirt und auf Glasplatten bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Die Jodstärke bildet dann harte, schwer zu zerreibende Stücke von violettschwarzer Farbe mit kupferrothem Reflex; in Wasser quillt sie auf und durch Wärme wird sie zersetzt: bei 100° verliert sie 16—18 Proc. an Gewicht (Wasser und Jodwasserstoffsäure); sie wird nicht mehr durch schwefligsaures Natron entfärbt und enthält Kohle: Bei 190° beträgt der Verlust 46 Proc., doch bewahrt das Produkt seine ursprüngliche Gestalt; es färbt sich rein schwarz und enthält nur noch 2—3 Proc. Jod. Diese schwarze Substanz gibt mit Salpetersäure behandelt unter lebhafter Reaktion ein Gemenge von Zuckersäure und Oxalsäure; mit verdünnter Schwefelsäure gekocht gibt sie nur Spuren von Glykose; eine siedende ziemlich concentrirte Lösung von kaustischem Natron ist ohne Einwirkung. Die Flüssigkeit färbt sich kaum gelb. Wird die Jodstärke in den oberen Theil einer geschlossenen geneigten Glasröhre gebracht, damit sich die flüssigen Zersetzungsprodukte in dem unteren abgekühlten

---

1) Bondonneau, Compt. rend. LXXXV p. 671; Monit. scientif. 1877 Septbr. p. 1181; Chem. Centralbl. 1877 p. 756.

Theile condensiren, und dann erhitzt, so erhält man eine schwach gelb gefärbte Lösung von Jodwasserstoff unter Entwickelung einer kleinen Menge Kohlensäure, doch beobachtet man nicht die Entwickelung von Joddämpfen. Mit Wasser in Röhren eingeschlossen und auf 100° erhitzt wird sie mehr oder weniger rasch zersetzt, je nach der angewandten Menge; eine kleine Quantität dissociirt sich einfach in Jod und Amylogen, der grössere Theil verwandelt sich in Glykose und Jodwasserstoffe. Wird in dieser Weise 1 Theil Jodstärke mit 3 Theilen Wasser 60 Stunden lang erhitzt, so erhält man eine kaum gelblich gefärbte stark saure Lösung. Durch nascirenden Wasserstoff wird die Jodstärke unter Regeneration der Stärkesubstanz zersetzt und unter Anwendung schwacher Oxydationsmittel in der Kälte wieder regenerirt, selbst schon durch den Sauerstoff der Luft. Durch keine Lösungsmittel für Jod (Jodkalium, Benzol, Schwefelkohlenstoff etc.) wird der Jodstärke Jod entzogen, wenn solches sich nicht im Ueberschusse darin befindet. Nur Alkohol macht eine Ausnahme. Dagegen entziehen die erstgenannten Lösungsmittel das Jod bekanntlich der rothen Verbindung, welche es mit dem Dextrin α eingeht. Wird die Jodstärke mit Wasser ein Jahr lang in Berührung gelassen, so zersetzt es sich in geringem Grade; ein Theil wird löslich in Wasser, welches dann Dextrin α und Jodwasserstoff, nicht aber Glykose enthält; der unlösliche Theil hat immer noch dieselbe Zusammensetzung. Wenn man Jodstärke, die vorher mit 15—20 Proc. überschüssiger Stärke gemischt ist, trocknet, so zersetzt sie sich nicht mehr; ein darüber gehaltenes Stärkepapier wird nicht gebläut. In Wasser suspendirt und mit Diastase auf 40° erwärmt, entfärbt sich die Jodstärke allmälig und die Flüssigkeit wird schliesslich vollkommen farblos; sie enthält dann keine Spur von Stärke oder freiem Jod, sondern Jodwasserstoff, Glykose, Dextrin β und γ und ein lösliches jodirtes organisches Produkt, welches noch nicht isolirt werden konnte. Speichelferment bringt dieselbe Wirkung hervor. Der Geschmack dieser Produkte ist fade und erinnert an den des Jods. Die Zusammensetzung der Jodstärke lässt sich nur durch Analyse des feuchten Produktes bestimmen, weil es durch Austrocknen Jod in Form von Jodwasserstoffsäure verliert. Verschiedene Analysen haben übereinstimmend zu obiger Formel geführt: Durch Trocknen in der Kälte über Schwefelsäure verliert die Jodstärke 1,20 Proc. Jod.

G. Valentin[1]) machte über die Bereitung von Dextrin-Maltose nachstehende Mittheilung[2]). Stärkemehl wird nicht nur durch Diastase in Maltose und Dextrin umgewandelt, sondern bei Einwirkung sehr verdünnter Säuren auf dieselben Produkte, und nur bei grösserer Concentration der Säure oder längerer Digestion bildet sich

1) G. Valentin, Dingl. Journ. CCXXV p. 179; Bayer. Bierbrauer 1877 Nr. 19 p. 281; Organ des Central-Vereins für Rübenzuckerindustrie in der Oesterreichisch-Ungar. Monarchie, redigirt von Otto Kohlrausch 1877 Nr. 10 p. 709; Industrie-Blätter 1877 Nr. 44 p. 389.

2) Vergl. Jahresbericht 1876 p. 717.

auf Kosten von Maltose und Dextrin Dextrose. Unterbricht man daher den Process im rechten Augenblicke, so ist man in der Lage, aus allen Stärkemehl haltenden Substanzen ein Produkt darzustellen, welches mit den normalen Würzebestandtheilen fast identisch und dieselben am besten von allen bekannten Surrogaten zu ersetzen im Stande ist. Verf. nimmt an, dass die Vollmundigkeit der Biere wesentlich von ihrem Gehalte an Maltose und Dextrin abhänge. Allein man hat sehr viele Erfahrungen darüber, dass gerade sehr dextrinreiche Biere, die noch den normalen Maltosegehalt haben, sehr leer schmecken. Es ist daher hauptsächlich, wenn auch nicht ausschliesslich, der Gehalt an Malzpeptonen, welcher die Vollmundigkeit bedingt. Bei der Anwendung von Reis gestaltet sich die Fabrikation folgendermaassen: Fein gemahlenes Reismehl wird mit seinem anderthalbfachen Gewichte angesäuerten Wassers kalt angemaischt, oder auch mit Wasser, dessen Temperatur 40° nicht übersteigt, und die Masse mit mechanischen Mitteln ordentlich durchgerührt. Dann lässt man diese Maische in angesäuertes und im Sieden befindliches Wasser langsam einfliessen, im Verhältnisse von 50 Theilen Reis auf 250 Theile Wasser, und trägt Sorge, dass die Temperatur hierbei nicht unter 90° fällt. Die Menge der Säure (Schwefelsäure ist vorzuziehen) kann innerhalb gewisser Grenzen schwanken. Verf. wendet 1,5, 2 oder 3 Proc. an. Je verdünnter die Säure ist, desto regelmässiger verläuft der Process. Man nimmt die Operation in einem mit Blei gefütterten Maischbottich vor, welcher eine Dampfschlange und ein Rührwerk enthält. Sobald der Reis von siedendem Wasser völlig durchtränkt ist, beobachtet man eine plötzliche Umwandlung. Die Flüssigkeit siedet heftig auf, und man muss sofort den Dampf absperren, sonst läuft sie über. Der Reisbrei wird viel dünnflüssiger, wenn man ihn während 1 oder $^{5}/_{4}$ Stunden im Sieden erhält. Der Process ist vollendet, wenn man aus der Anzeige des Polarimeters eine specifische Rotation von 170—171 berechnen kann, und zeigt hierdurch eine Mischung von 2 Theilen Maltose und 1 Theil Dextrin an [(2 $\times$ 150 + 214) : 3 = 171,3]. Indem man immer gleiche Quantitäten Reismehl infundirt und auf derselben Temperatur erhält, gelangt man nach einigen Versuchen dazu, der polarimetrischen Bestimmung ganz entrathen zu können. Man neutralisirt nun die saure Flüssigkeit sorgfältig mit Kreide bis auf etwa 10 Proc., die man mit Kalkmilch erledigt. Doch soll die Flüssigkeit lieber etwas sauer bleiben, als alkalisch werden. Hierauf wird durch die Taylor'schen Filter filtrirt, und erhält man so eine Flüssigkeit von 1,115—1,125 specifisches Gewicht oder 30—32,5 Proc. Dies ist gerade die doppelte Stärke einer Alewürze. Diese Flüssigkeit wird in offener oder noch besser in einer Vacuum-Pfanne auf ein specifisches Gewicht von 1,2 oder etwa 52 Proc. eingedampft. Man filtrirt wieder, um etwas Gyps, sowie eiweissartige Stoffe abzuscheiden. Nunmehr beendigt man die Concentration im leeren Raume, oder in einer mit Dampf geheizten und mit Rührwerk versehenen Pfanne bis zu dickschleimiger Consistenz. Die

noch heisse Masse wird nun in Formen ausgegossen, in denen sie erkaltet und hart wird. Man bringt sie in Tonnen und so in den Handel. 78 bis 80 Proc. der Reisstärke können so in Maltose und Dextrin umgewandelt werden. Die Fabrikationskosten belaufen sich nicht über 25—30 Schilling für die Tonne. Vortheilhafter ist es natürlich, die concentrirte Lösung der Dextrin-Maltose anzuwenden. Aber in England erlauben dies die Steuergesetze nicht.

V. Griessmayer[1]) referirt über die modernen Arbeiten über die Einwirkung von Malzauszug auf Stärke. C. O'Sullivan[2]), welcher der Wiederentdecker der Maltose genannt zu werden verdient, hat unsere Kenntnisse über den Verzuckerungsprocess neuerdings bereichert[3]). Die Resultate, zu welchen er gelangte, verdankt er einer glücklichen Kombination der chemischen mit der optischen Methode. Da die specifische Drehung der Maltose zu 150 und des Dextrins zu 214 festgesetzt ist, so lässt sich aus einem Gemenge beider Substanzen der Procentgehalt an denselben leicht berechnen. So kommt O'Sullivan zu folgenden Sätzen: 1) Maltose und Dextrin sind die einzigen Produkte der Einwirkung von Malzauszug und Stärke. 2) In der Kälte findet keine Einwirkung des Malzauszuges auf unverkleisterte Stärke statt. 3) Malzauszug beginnt Stärke in Lösung zu bringen bei der Verkleisterungstemperatur oder einige Grade unter derselben. 4) Kleister wird schon in der Kälte (10—20°) von Malzauszug in Lösung gebracht; ist die Verkleisterung der Stärke vollendet, so wird auch die Saccharifikation vollständig. 5) Wird Stärke bei einer Temperatur unter 63° mit Malzauszug digerirt und die Flüssigkeit nach 5—10 Minuten abgekühlt und filtrirt, so enthält dieselbe immer Maltose und Dextrin in dem konstanten Verhältnisse von 67,85 Proc. Maltose zu 32,15 Proc. Dextrin:

$$(a\, j) = 170{,}57^{0}.$$

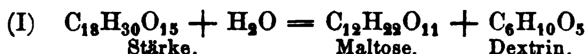
Es treffen also hier auf 1 Maltose 0,47 Dextrin. Zur Beurtheilung der optischen Probe möge obiges Verhältniss durchgerechnet werden. Durch Behandlung von 5 Grm. Stärke mit 15 Cubikcentim. Malzauszug mit einem Gehalte von 0,436 Grm. Trockensubstanz erhielt man eine Flüssigkeit mit dem Gehalte von 3,7841 Grm. Trockensubstanz in 100 Cubikcentim. Diese Flüssigkeit, beobachtet in einer 200 Millim. langen Röhre des Soleil'schen Saccharimeters, drehte $a = + 58{,}75^{0}$; der Malzauszug selbst aber drehte $a = + 1{,}64^{0}$, also bleibt für die optische Aktivität der Stärkemehlprodukte nur mehr $57{,}11^{0}$.

1) V. Griessmayer, Dingl. Journ. CCXXV p. 175; Bayer. Bierbrauer 1877 Nr. 17 p. 248; Organ des Central-Vereins für Rübenzuckerindustrie in der Oesterreichisch-Ungar. Monarchie, redigirt von Otto Kohlrausch 1877 August p. 706.

2) Jahresbericht 1876 p. 717.

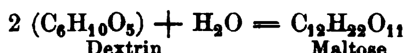
3) Der Entdecker der Maltose ist bekanntlich Dubrunfaut, Annal. de chim. et de phys. (3) XXI p. 178; Journ. für prakt. Chemie XLII p. 425; Pharm. Centralbl. 1848 p. 10. D. Redakt.

Hieraus berechnet sich nun die specifische Rotation, wie folgt: 3,784 bis 10,463 = 3,3481 und 3,3481 : 10 = 57,11 : x, woraus x = 170,57°. Wenn nun x = Maltose und y = Dextrin ist, wenn ferner $x + y = 10$, so ist $y = (10-x)$. Nun dreht aber 1 Grm. Maltose in 100 Cubikcentim. = 15° und 1 Grm. Dextrin in 100 Cubikcentim. = 21,4°. Man hat daher $15x + 21,4y = 170,57$ oder $15x + 21,4(10-x) = 170,57$, woraus $x = 6,785$, somit $y = 3,215$ oder 67,85 Proc. Maltose und 32,15 Proc. Dextrin. Dieses Verhältniss lässt sich durch folgende Gleichung ganz genau ausdrücken:



$$\text{(I)} \quad \underset{\text{Stärke.}}{C_{18}H_{30}O_{15}} + H_2O = \underset{\text{Maltose.}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + \underset{\text{Dextrin.}}{C_6H_{10}O_5}$$

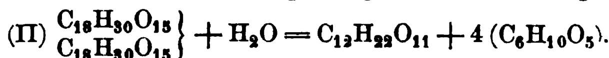
Würde die Digestion mit dem Malzextrakte längere Zeit fortgesetzt oder würden grössere Mengen davon zur Verwendung gezogen, so würde sich allerdings — auch bei gleichbleibender Temperatur — dieses Verhältniss ändern und auf Kosten des Dextrins durch fortgesetzte Wasseraufnahme noch mehr Maltose gebildet werden, wie Verf. dies bereits früher ausgeführt hat. Die divergirenden Anschauungen von Bondonneau und Petit werden als Missverständniss zurückgewiesen. Ihr γ-Dextrin, resp. Glucosan, sei nur die Differenz zwischen der Kupferoxyd reducirenden Kraft der Maltose und der Reduktionskraft der Dextrose. Es bleibt daher auch des Verf.'s früher aufgestellte dritte Gleichung:



$$2\,(\underset{\text{Dextrin}}{C_6H_{10}O_5}) + H_2O = \underset{\text{Maltose}}{C_{12}H_{22}O_{11}}$$

in Kraft.

6. Wird Stärke mit Malzextrakt bei einer Temperatur von 64 und 68 bis 70° digerirt, nach eingetretener Lösung sofort abgekühlt und filtrirt, so enthält das Produkt immer 34,54 Proc. Maltose und 65,66 Proc. Dextrose, oder auf 1 Maltose 1,92 Dextrin und (αj) = 191,89°. Dieses Verhältniss entspricht genau der Gleichung:

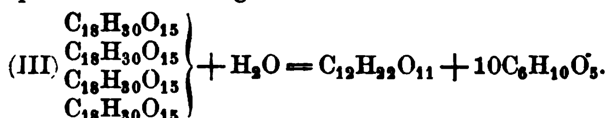


$$\text{(II)} \quad \left.\begin{matrix} C_{18}H_{30}O_{15} \\ C_{18}H_{30}O_{15} \end{matrix}\right\} + H_2O = C_{12}H_{22}O_{11} + 4\,(C_6H_{10}O_5).$$

Dieses Verhältniss ändert sich auch nicht bei längerer Digestion von 2 bis 3 Stunden, ausser wenn überschüssiger Malzauszug vorhanden, oder wenn dieser stark sauer ist. Im ersteren Falle entsteht mehr Maltose, im letzteren aber wird die Maltose theilweise in ein Gemenge von 2 Dextrosen [$(\alpha j) = 67°$] invertirt. Dieser Process findet natürlich in den Maischen der Praxis immer statt. Es enthält daher jede Würze etwas Dextrose. Was das Bier betrifft, so hat O'Sullivan nachgewiesen, dass bei der Vergährung eines Gemenges von Dextrose und Maltose erstere immer schon total vergohren ist, bis letztere zum Zuge kommt. Nichtsdestoweniger wird sich auch im Biere, und zwar vornehmlich im Lagerbiere, Dextrose finden müssen, da sich die Maltose der vereinigten Einwirkung der schon bei der Hauptgährung gebildeten Säure nebst der bei der Nachgährung fortschreitenden Acidität nicht

wird entziehen können. Lässt man Ueberschuss von Malzauszug längere Zeit bei Temperaturen von 10 bis 70° einwirken, so kann man durch successive Hydratation des Dextrins 80 bis 90 Proc. Maltose erhalten.

7. Wird Stärke mit Malzauszug bei einer Temperatur von 68 bis 70° behandelt, nach 5 bis 10 Minuten abgekühlt und dann filtrirt, so erhält man constant 17,4 Proc. Maltose und 82,6 Proc. Dextrin oder auf 1 Maltose 4,74 Dextrin und $(\alpha j) = 202{,}9^0$. Dieses Verhältniss entspricht der Gleichung:

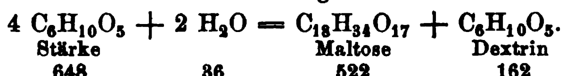


$$\text{(III)} \left.\begin{matrix} C_{18}H_{30}O_{15} \\ C_{18}H_{30}O_{15} \\ C_{18}H_{30}O_{15} \\ C_{18}H_{30}O_{15} \end{matrix}\right\} + H_2O = C_{12}H_{22}O_{11} + 10 C_6H_{10}O_5.$$

Bei der Würzebereitung der Praxis gestalten sich diese Verhältnisse anders, je nach dem betreffenden Maischverfahren oder den verschiedenen Stärkesorten. So erhielt man Extrakt von

	Maltose	Dextrin	Verhältniss von Maltose zu Dextrin
Decoctions-Würze	7,63 Proc.	3,294 Proc.	1 : 0,43
„ -Bier	1,61 „	3,29 „	1 : 2,04
Reismalz-Würze	7,44 „	3,65 „	1 : 0,49
„ -Bier	1,5 „	3,65 „	1 : 2,43
Stärkemehl-Würze	7,5 „	3,87 „	1 : 0,51
„ -Bier	0,54 „	3,87 „	1 : 7,17
Maismalz-Würze	6,27 „	4,56 „	1 : 0,72
„ -Bier	1,72 „	3,7 „	1 : 2,15
Gecmen-Malz-Würze	4,59 „	1,66 „	1 : 0,362
Pale Ale-Würze	6,66 „	3,44 „	1 : 0,51
„ „ -Bier	1,58 „	3,44 „	1 : 2,27

Vor einiger Zeit hat M. Märcker[1]) Bedenken gegen die Maltose-Formel erhoben und statt derselben $C_{18}H_{34}O_{17}$ vorgeschlagen. Er stützt seine Ansicht darauf, dass nach der alten Formel aus 100 Theilen Stärke 103,7 Theile Zucker und Dextrin entstehen müssen, während nach seiner neuen 105,5 gebildet werden. Nun hat er in einem Versuche mit 10,068 Grm. Kartoffelstärke eine Ausbeute von 105,3 Proc. wirklich erhalten und zieht daraus die Gleichung:



$$\underset{\substack{\text{Stärke} \\ 648}}{4\, C_6H_{10}O_5} + \underset{36}{2\, H_2O} = \underset{\substack{\text{Maltose} \\ 522}}{C_{18}H_{34}O_{17}} + \underset{\substack{\text{Dextrin} \\ 162}}{C_6H_{10}O_5}.$$

Es berechnen sich hieraus 76,3 Proc. Maltose, also (648+38) : 522 = 100 : x, woraus x = 76,3 Proc. Maltose und 23,7 Proc. Dextrin. Ferner fand Märcker, dass bei Gährungsversuchen 37,8 und 76 Proc. des Würze-Extraktes vergohren, obwohl man die Diastase

---

1) M. Märcker, Landwirthschaftl. Jahrbuch Bd. VI Supplementheft 1877 p. 289; Dingl. Journ. CCXXV p. 178; Chem. Centralbl. 1877 p. 658. (Vergl. auch Märcker's Referat über die Spiritusfabrikation im A. W. Hofmann'schen Berichte, 3. Abtheilung p. 244.)

durch Aufkochen oder durch Milchsäure vorher zerstört hatte. O'Sullivan hat in zahlreichen Versuchen die Wasseraufnahme der Stärke bei der Saccharificirung variirend zwischen 2,5 und 5 gefunden, so dass über diesen Punkt noch nicht die hinreichende Zahl genauer Angaben vorliegen, um hieraus eine Formel zu bestimmen. Abgesehen davon aber ist eine Ausbeute von 76 Proc. auch noch kein Gegenbeweis, da ja bei Ueberschuss von Diastase, gehöriger Temperatur und Zeit 90 bis 92 Proc. Maltose erhalten wurden. Was aber die Resultate O'Sullivan's besonders werthvoll und beweiskräftig macht, das ist die Uebereinstimmung der chemischen mit der optischen Probe. Die zahlreichen saccharimetrischen Belege O'Sullivan's könnten, sagt der Verf., nicht mit Deductionen beseitigt werden, man müsse sie auf optischem Wege widerlegen [1]). —

A. Petit [2]) arbeitete ebenfalls über die Umwandlung der Stärke durch Diastase unter Entstehung einer neuen Zuckerart (der Maltose. d. Red.?) [3]). Wenn man 1 Grm. Diastase auf 1 Kilogrm. Stärkekleister (mit einem Gehalte von 10 Proc. Stärke) eine Stunde lang einwirken lässt, die Flüssigkeit filtrirt und längere Zeit kocht, um die weitere Einwirkung der Diastase zu verhüten, so enthält die Löung ausser gährungsfähiger und die Kupferlösung reducirender Maltose noch eine andere gährungsfähige Zuckerart, welche die Fehling'sche Flüssigkeit, selbst nach 5 Minuten langem Kochen mit 1 procent. Schwefelsäure nicht reducirt. Die Menge dieser neuen Substanz beträgt ungefähr $^3/_4$ des reducirenden Zuckers. Das Dextrin, welches in jener Lösung enthalten ist, wird durch Zusatz von 5 Vol. 95 proc. Alkohols präcipitirt und beträgt nahezu 5 Proc. des festen Rückstandes. Versetzt man 0,10 Grm. des Verdampfungsrückstandes nach der Abscheidung des Dextrins in Gährung, so erhält man genau die Menge Kohlensäure welche durch 0,10 Grm. Dextrose entsteht. Bei diesen Versuchen ist also abgesehen von der geringen Menge Dextrin die ganze Menge der Stärke unmittelbar in Zuckerarten umgewandelt worden. —

A. Laillier [4]) schlägt vor, bei der Bestimmung des Klebers im Mehle denselben im trocknen Zustande, und nicht wie bis jetzt üblich, feucht zu wiegen. Letzteres Verfahren könne total falsche Resultate liefern. —

Die zweckmässige Verwendung des bei der *Fabrikation der Weizenstärke* abfallenden Klebers als Nahrungsmittel ist unzählige

---

1) Eine Uebersicht über die Untersuchungen über Maltose gibt ferner M. Märcker in seinem Handbuche der Spiritusfabrikation, Berlin 1877 p. 18.

2) A. Petit, Bullet. de la soc. chim. 1875 XXIV Nr. 11 p. 519; Chemic. News 1876 XXXIII Nr. 842 p. 10; Chem. Centralbl. 1876 p. 83.

3) Dem Verf. scheinen die Arbeiten von Dubrunfaut, O'Sullivan, Märcker und Griessmayer über die Maltose unbekannt geblieben zu sein. D. Redakt.

4) A. Laillier, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 94; Monit. scientif. 1877 Nr. 422 p. 181.

Male besprochen worden, ohne dass die Frage endgültig entschieden worden wäre. Wie es scheint, ist durch die Bemühungen von C. A. Guilleaume[1]) (in Cöln) ein grosser Schritt in der angedeuteten Richtung geschehen und der dem Fleischfibrin an Nahrungswerth nahe stehende Weizenkleber zur Fabrikation von Maccaroni, Vermicellen, Nudeln und Suppenfiguren in zweckmässiger Weise verwendet worden. Wie bekannt, findet die Stärkefabrikation ihre Aufgabe in der Trennung des Stärkemehls von der Hülse (Kleie) und dem Gluten oder Kleber, eine Trennung, die in verschiedener Art ausgeführt werden kann. Durch die Mahlsteuer, die bis vor Kurzem auf jedes Mahlen des Weizens in trockenem Zustande gelegt war und die den Centner Stärke bis zur Höhe von 6 Mark belastete, wurden die Stärkefabrikanten gezwungen, nur eine Methode der Fabrikation in Anwendung zu bringen, welche jene Steuer gesetzlich umgehen liess, andererseits aber den Verlust des vorzugsweise ernährenden Bestandtheils, des kostbaren Klebers, verursachte. Es war dies die Stärkefabrikation mittelst *saurer Gährung*[2]), die von den ganzen (d. h. ungemahlenen) Weizenkörnern ausgeht. Dieselbe nimmt in Kürze folgenden Verlauf: Der in Wasser eingequellte Weizen geht in saure Gährung über, in Folge dessen der Kleber in eine in Wasser lösliche Form übergeführt wird. Durch Quetschen zwischen langsam sich umwälzenden Steinen und den geeigneten Abflusseinrichtungen werden die Hülsen abgesondert und der ganze Inhalt des Weizenkorns in Gestalt eines dicken, weissen Milchsaftes gewonnen, aus dem die Stärke sich absetzt, während durch ein complicirtes Wasch- und Schlemmverfahren der gelöste und verdorbene Kleber weggeschwemmt wird und verloren geht. Lange Jahre haben die Stärkefabrikanten auf diese irrationelle Weise arbeiten müssen, aber auch unermüdlich der Behörde über diese Missstände Vorstellungen gemacht. Der Wegfall der Mahlsteuer gibt der Weizenstärkefabrikation einen neuen Aufschwung. Von nun an wird der Weizen trocken gemahlen, dabei die Kleie abgeschieden und dann das gewonnene Mehl in Stärke und frischen Kleber zerlegt.

Durch die Einführung dieser besseren Art der Fabrikation von Weizenstärke ist die der Maccaroni, Vermicellen u. s. w. zu grosser Vollkommenheit gelangt, indem es nunmehr nicht mehr von der Beschaffenheit der Weizensorte abhängt, eine vorzüglich gute oder minder gute Waare herzustellen, sondern es dem Fabrikanten freisteht, den Klebergehalt der Maccaroni etc. und also deren Güte zu erhöhen. Um indessen der Maccaroni eine grosse und allgemeine Verwendung, eine wachsende Beliebtheit zu sichern, ist es nöthig, dass der Consument die echte Waare von gehaltloser Nachahmung unterscheiden könne. Echte Maccaroni werden in weichem Zustande auf Stangen gehängt und bei starkem Luftzuge rasch getrocknet. Da, wo sie auf der Stange

1) Nach Mittheilungen vom 4. Juli 1877.
2) Jahresbericht 1876 p. 712.

aufliegen, entsteht durch deren eigenes Gewicht eine gerade Fläche, woran deutlich zu erkennen, dass solche auf diese Art getrocknet wurden. Es ist dies ein Kennzeichen einer echten Maccaroni; denn keine Nachahmung aus Mehl und dergleichen verträgt das Aufhängen und Trocknen auf Stangen; sie fallen vielmehr, noch ehe sie trocken sind, in Folge des fehlenden Klebergehaltes in kleinen Stücken ab. Bei Mehl-Imitationen werden die Maccaroni nur rund umgelegt, um ihnen scheinbar den Bogen der echten zu geben, oder man verzichtet ganz auf den Bogen und schneidet sie nur in Stücke von gewisser Länge, wie z. B. die in Lyon fabricirten. In beiden Fällen werden die Maccaroni auf Hürden gelegt und sorgfältig gegen allen Luftzug bedeckt. Auf diese Art dauert das Trocknen viel länger, die Röhren schimmeln häufig auf der inneren Fläche, und ein grosser Theil zerspringt oder spaltet der Länge nach auf. Der aus dem Weizen gewonnene Kleber gleicht in getrocknetem Zustande einer harten Bouillontafel; deshalb zeigt echte Maccaroni ihren Klebergehalt durch eine gewisse bouillonartige, durchsichtig bräunliche Farbe an und hat nicht die durch Safran (oder Safransurrogate)[1]) hergestellte Eiergelb-Farbe, wie sich dies bei den Mehlfabrikaten oft bis zur Farbe der Rapsblüte gesteigert findet. Echte Klebermaccaroni wird nie das Glatte, Kleisterartige eines imitirten Fabrikates haben, fühlt sich vielmehr etwas rauh an und zeigt hin und wieder hellere Streifen, welche einer Verletzung zuzuschreiben sind, der die Stangen durch den enormen Druck, womit dieselben aus fast trockenem Material gepresst werden, unterliegen. Ferner ist wirkliche Maccaroni in Folge ihres so verschiedenen Gehaltes im Vergleich zum Mehlfabrikate schwer, fest, elastisch-biegsam. Der Bruch einer Röhre ist stets ganz glatt, nicht gesplittert, und zeigt einen starken Glanz. Echte Maccaroni quellen beim Kochen über das Doppelte ihrer Dicke auf, ohne, und das ist ein Hauptkennzeichen der Güte, kleisterartig zu werden oder auseinander zu fallen, sondern sie behalten stets ihre Röhrenform. Bei mässigem Kochen in Wasser bedarf es zum Garkochen der Kölner Maccaroni ungefähr einer halben Stunde, obgleich ein längeres Kochen auf dieselben nicht schädlich einwirkt.

Literatur.

1) Ladisl. v. Wagner (o. ö. Prof. an der k. ungar. techn. Hochschule in Buda-Pest). Die Stärkefabrikation in Verbindung mit der Dextrin- und Traubenzuckerfabrikation. Braunschweig 1877. Fr. Vieweg und Sohn.

Das im vorigen Jahre (Jahresbericht 1876 p. 719) bereits angezeigte Werk liegt nun vollständig vor. Es füllt eine längst gefühlte Lücke in der chemisch-technologischen Literatur in vorzüglicher Weise aus und gibt ein auf Erfah-

1) Vergl. Jahresbericht 1868 p. 631, 649; 1874 p. 838, 871.

rungen und eigene Studien sich stützendes Lehr- und Handbuch der Bereitung von Stärke und Stärkezucker, sowie des Zwischenproduktes, des Dextrins, das sicherlich in allen technologischen Kreisen sich Freunde und Anerkennung erwerben wird.

Zucker.

a) *Gewerbstatistisches und Handelspolitisches über Rübenzuckerfabrikation.*

Als Nachtrag zu den Mittheilungen über die Produktion und Besteuerung des Rübenzuckers im deutschen Zollgebiete im letzten Jahresberichte [1]) sei folgender Auszug aus der amtlichen Statistik des Deutschen Reiches über die Zuckerverhältnisse im Jahre 1876 [2]) gegeben.

I. *Produktion des inländischen Rübenzuckers.* Im Campagnejahr 1875/76 waren im ganzen Zollgebiet 332 Fabriken gegen 333 des Vorjahres im Betrieb, davon kommen auf

das Centralgebiet (Provinz Sachsen, Anhalt, Braunschweig, Hannover, Thüringen)	233
das Odergebiet (Schlesien, Brandenburg, Pommern)	73
den Niederrhein	9
das übrige Norddeutschland	9
Süddeutschland	8
	332

Im Durchschnitt wurden vom Hektar auf den von den Fabrikanten selbstgebauten Aeckern gewonnen

1875	586 Ctr.
1874	411 „
1873	544 „
1872	508 „
1871	408 „

Das gesammte im Campagnejahre 1875/76 verarbeitete Rübenquantum belief sich auf 83,225,683 Ctr.

gegen	55,134,908 Ctr.	1874/75
„	70,575,275 „	1873/74
„	63,631,015 „	1872/73
„	45,018,363 „	1871/72

Das Diffusionsverfahren machte Fortschritte, während die Saftgewinnung durch das Pressen immer mehr verlassen wird. In den 332 Fabriken wurde in dem Campagnejahre 1875/76 der Saft gewonnen

1) Jahresbericht 1876 p. 720.
2) Statistik des Deutschen Reiches 1876, Vierter Jahrgang VIII p. 1—18.

in 137	— 41,3	Proc.	durch	Pressen
„ 29	— 8,7	„	„	Maceriren
„ 9	— 2,7	„	„	Ausschleudern
„ 157	— 47,3	„	„	Diffusion
332	— 100 Proc.			

Aus 100 Pfd. versteuerten Rüben wurden gewonnen α) in Fabriken mit Diffusion, β) in Fabriken mit anderer Saftgewinnung

	(α)	(β)
Füllmasse . .	12,29	11,82
Rohzucker . .	8,74	8,43
Melasse . . .	3,38	3,00

aus 100 Pfd. Füllmasse wurde erzielt

	(α)	(β)
Rohzucker aller Produkte	71,13	71,32
Melasse	27,54	25,44

Zur Darstellung von 1 Ctr. Rohzucker waren Rüben erforderlich

(α)	(β)
11,44	11,86

Eine der grössten Fabriken des deutschen Zollgebietes berechnet die Fabrikationsunkosten pro 1 Ctr. Rohzucker auf 38,30 M.; hiervon entfallen auf

Steuer	10,83	Mark
Löhne	1,03	„
Werth der Rüben	17,08	„
Knochenkohle	1,02	„
Oel	0,16	„
Brennmaterial	3,62	„
Reparaturen	0,67	„
Zinsen und allgemeine Spesen	3,90	„

Da diese Fabrik zur Herstellung eines Centners Rohzucker im Durchschnitt 12,6 Ctr. Rüben verbraucht hat, so entfallen auf den Centner 3,03 Mark Unkosten. Im grossen Durchschnitt werden 3 Mark anzunehmen sein. Folglich berechnen sich für den Durchschnitt des ganzen Zollgebietes die Kosten der Herstellung eines Centners Rohzucker bei einem mittleren Verbrauche von 11,62 Ctr. Rüben auf rund 35 Mark.

II. *Der Zuckerhandel und der Zuckerverbrauch.* Der Zucker- und Melassemarkt bewegte sich in der Campagne 1875/76 in folgenden Preisen:

Melis, resp. Raffinade	Geschleuderter Rohzucker 96—98 Proc.
39,7—44 Mark	27,7—36 Mark

Gedeckter Rohzucker 93—95 Proc.	Nachprodukte über 89 Proc.	Melasse
24,5—28 Mark	21—28 Mark	2,1—38 Mark

Der Zuckerverbrauch auf den Kopf der Bevölkerung betrug im fünfjährigen Durchschnitte

1841—45	5,12 Pfd.
1846—50	5,80 „
1851—55	6,76 „
1856—60	8,35 „
1861—65	9,11 „
1866—70	9,38 „
1871/72—1875/76	13,30 „

III. *Der Zucker als Besteuerungsobjekt.* Im Campagnejahre 1875/76 erreichte die Produktionssteuer einen Bruttoertrag von 66,580,546 Mark. Nach Abzug der für exportirten Zucker bezahlten Steuervergütungen ergibt sich als Nettosteuerertrag eine Summe von 57,691,938 Mark 4 Proc. des Bruttoertrages der Steuer (=2,663,225 Mark.) verbleiben als Ersatz der Verwaltungskosten der privaten Staatskassen. Folglich floss in die Reichskasse die Summe von 55,028,725 Mark.

Rechnet man zu obiger Summe von

57,691,938 Mark
5,672,131 „ .

als Eingangszölle auf Zucker, so ergibt sich als Gesammtertrag der Abgaben vom Zuckerverbrauch eine Summe von

63,364,069 Mark,

für den Kopf der Bevölkerung ein Betrag von 1,51 Mark. Der Centner Rohzucker war in der Campagne 1875/76 bei einem durchschnittlichen Rübenverbrauche von

11,62 Ctr. mit einer Steuer von 9,3 Mark

belastet. Mit Berücksichtigung der Eingangsabgabe von importirtem Zucker und der Zuckerverbrauchsmenge von 6,439,433 Ctr. ergibt sich endlich für jeden versteuerten und verzollten Centner Rohzucker eine Steuerbelastung von 9,9 Mark.

Ueber den Stand der Rübenzuckerfabrikation in Oesterreich-Ungarn[1]) bringt M. Nevole's Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen[2]) folgende Notizen.

Es bestanden an Rübenzuckerfabriken

	in Oesterreich	in Ungarn
1870/71	193	26 = 219
1871/72	227	26 = 253
1872/73	239	23 = 262
1873/74	236	23 = 259
1874/75	236	20 = 256
1875/76	229	20 = 249
davon waren im Betriebe		
1870/71	190	25 = 215
1871/72	225	26 = 251
1872/73	233	23 = 256
1873/74	224	20 = 244
1874/75	209	17 = 226
1875/76	213	18 = 231

1) Jahresbericht 1876 p. 722.
2) Nevole's Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen 1877 5. Heft p. 355.

Die Maceration der getrockneten Rüben hat 1872/73 vollständig aufgehört und die Saftgewinnung erfolgt

	durch Pressen	Centrifugiren	Diffusion
1873/74 in	108	3	133
1874/75	86	2	138
1875/76	54	1	176

Fabriken. Die Menge der verarbeiteten Rüben betrug

	in Oesterreich	in Ungarn	
1873/74	12,789,976	984,003	= 13,773,879
1874/75	8,794,557	1,038,416	= 9,832,973
1875/76	12,115,786	665,146	= 12,780,932

metrische Centner. Die Rübensteuer machte aus

	in Oesterreich	in Ungarn	
1873/74	9,352,597	719,552	= 10,072,149
1874/75	6,431,020	759,341	= 7,190,361
1875/76	8,844,524	485,557	= 9,330,081

Gulden (à 2 Mark).

Für den *importirten* Zucker betrug der Zoll

1873/74	23,409 Gulden
1874/75	10,646 „
1875/76	7,354 „

Steuer und Zoll trugen mithin

1873/74	10,095,558 Gulden
1874/75	7,201,007 „
1875/76	9,337,435 „

Für den exportirten Zucker wurden rückvergütet

1873/74	7,152,491 Gulden
1874/75	5,458,683 „
1875/76	9,472,991 „

Das Erträgniss aus Zuckersteuer und Zuckerzoll war nach Abzug der Rückvergütungsgebühren

1873/74	2,943,067 Gulden
1874/75	1,742,342 „
1875/76	Deficit: 135,556 „

Nach nicht ganz übereinstimmenden Notizen anderer Quelle arbeiteten in Oesterreich-Ungarn nach O. Kohlrausch[1]) Rübenzucker-Fabriken:

	in der Betriebscampagne 1862/63	1875/76
mit Pressen	132	45
mit Centrifugen	4	1
mit Maceration	3	0
mit Diffusionsgefässen	0	176
	139	231

Es betrugen:

	a) im Jahre 1868	b) in der Campagne 1876/77
1. Rübenzuckersteuer	6,989,724 Gulden	10,870,823 Gulden
2. Zoll für eingeführten Zucker	571,351 „	5,364 „
Zusammen	7,561,075 Gulden	10,876,187 Gulden
Hiervon ab die Gebührenrückvergütung bei der Ausfuhr	42 „	10,479,973 „
Gesammter Reinertrag	7,561,033 Gulden	396,214 Gulden

1) Organ des Central-Vereins für Rübenzuckerindustrie in der Oesterreichisch-Ungar. Monarchie, redigirt von Otto Kohlrausch 1877 Octbr. p. 744.

In **Europa** betrug die Rübenzuckerproduktion:

	1876/77 Zollctr.	1875/76 Zollctr.	1874/75 Zollctr.	1873/74 Zollctr.
im deutschen Reich . .	5,700,000	6,932,914	5,014,164	5,784,875
in Frankreich	4,600,000	9,245,180	9,017,540	7,931,560
in Russland und Polen .	5,000,000	4,900,000	4,450,000	4,057,033
in Oesterreich-Ungarn .	3,100,000	3,078,443	2,414,417	3,341,179
in Belgien	900,000	1,595,920	1,421,580	1,470,320
in Holland und anderen Ländern	500,000	600,000	600,000	700,000
Zusammen	19,800,000	26,352,457	22,917,701	23,284,967

b) *Rübenzuckerfabrikation.*

Basset sagt im Vorwort zu seinem Buche: „*Guide pratique du fabricant de sucre*", dass den Franzosen allein die Entstehung und Entwickelung der Rübenzuckerindustrie zu danken sei. F. Fischer[1]) hat es übernommen, Herrn Basset „den Standpunkt klar zu machen" und zu zeigen, dass nicht unter Napoleon I. zur Zeit der Continentalsperre, sondern unter Friedrich Wilhelm III. (zwölf Jahre vorher) in Preussen die mit Erfolg gekrönten Anfänge der genannten Industrie zu suchen seien.

R. Frühling und Jul. Schulz[2]) beschreiben ein neues Verfahren der Darstellung von Betain. Hierzu ist die bei Verarbeitung der Melasse nach dem Scheibler-Seiferth'schen Elutionsverfahren resultirende sogenannte Lauge ein vorzügliches Material. Dieselbe enthält 1,5 Proc. Zucker, 6,0 Proc. organische Stoffe (mit 0,48 Proc. Stickstoff) und 2,1 Proc. Kali an organische Säuren gebunden. Die stark alkalische Lauge wird zuerst mit verdünnter Schwefelsäure fast neutralisirt und dann bis zur Syrupconsistenz eingedampft. Man versetzt den Rückstand mit einem Gemisch von Alkohol und Schwefelsäure, wodurch alles Kali und sämmtlicher Kalk in Form schwefelsaurer Verbindungen ausgeschieden werden, während die in Freiheit gesetzten organischen Säuren nebst dem Betain in die alkoholische Lösung übergehen. Um diese noch von den letzten Antheilen Wasser und dem darin gelösten Zucker zu befreien, wird sie im Wasserbade eingedampft und abermals mit absolutem Alkohol versetzt, wodurch man eine stark sauer reagirende Flüssigkeit erhält, die frei von Zucker und mineralischen Stoffen ist. Um hieraus das Betain auszuscheiden, leitet man trockenes Salzsäuregas ein, welches lebhaft absorbirt wird; nach kurzer

1) Dingl. Journ. CCXXIV p. 656.

2) R. Frühling und Jul. Schulz, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 1070; Zeitschrift des Vereins für die Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reiches 1877 Juni p. 469; Organ des Central-Vereins für Rübenzuckerindustrie in der Oesterreichisch-Ungar. Monarchie, redigirt von Otto Kohlrausch 1877 Mai p. 389; Chemic. News 1877 XXXV Nr. 917 p. 262.

Zeit bedecken sich die Wandungen des Gefässes mit feinen Krystallen von salzsaurem Betain, $C_5H_{11}NO_2,HCl$, welches in salzsäurehaltigem Alkohol schwer löslich ist. Durch frisch gefälltes Silberoxyd und Verdunsten der von Chlorsilber abfiltrirten, neutral reagirenden Flüssigkeit, Aufnahme des Rückstandes mit absolutem Alkohol und abermaliges Verdunsten wird die Base frei erhalten.

E. Schulze und A. Urich[1]) führten eine Untersuchung aus über die stickstoffhaltigen Bestandtheile der Rüben. Der Zweck der Untersuchung war, möglichst vollständigen Aufschluss über die Verbindungsformen, in denen der Stickstoff in den Runkelrüben enthalten ist, zu gewinnen und zugleich auch die einzelnen stickstoffhaltigen Stoffe wenigstens annähernd der Quantität nach zu bestimmen. Der Saft der untersuchten Rüben enthielt neben Eiweissstoffen, Nitraten, Spuren von Ammoniaksalzen und Betain in relativ beträchtlicher Menge ein Glutaminsäure-Amid. Dasselbe liess sich nicht direkt gewinnen (der Rübensaft sowohl, als die Diffusate aus demselben gaben beim Eindampfen auf ein geringes Volumen bei wochenlangem Stehen nur Salpeter-Krystalle); auf sein Vorhandensein war jedoch aus dem Umstande zu schliessen, dass aus dem zuvor mit HCl gekochten Rübensafte Glutaminsäure dargestellt werden konnte. Die letztere zeigte in ihrem Verhalten einige Verschiedenheiten von der aus Eiweissstoffen dargestellten Glutaminsäure. Ihr Schmelzpunkt lag bei 188 bis 190°, während die von Ritthausen aus Kleberproteïnstoffen, Legumin oder Conglutin erhaltene Glutaminsäure schon zwischen 135 und 140° schmolz. Ferner krystallisirte sie in der Regel in kleinen farblosen Blättchen, welche nicht regelmässig ausgebildet waren — also in einer Form, welche für Glutaminsäure aus Eiweissstoffen bis jetzt nicht beobachtet zu sein scheint. Diese Blättchen verwandelten sich aber beim Umkrystallisiren zuweilen in grössere, regelmässig ausgebildete, glänzende Tafeln, welche nach einer Bestimmung A. Arzurni's in Strassburg dem rhombischen Systeme angehören. Aus unreinen Lösungen krystallisirte die Säure meistens in solchen Tafeln und neben denselben wurden zuweilen auch Tetraeder beobachtet, welche aber beim Umkrystallisiren in andere Formen übergingen (nach Ritthausen's Angaben krystallisirt die aus Eiweissstoffen dargestellte Glutaminsäure in rhombischen Oktaedern und Tetraedern, welche beim Umkrystallisiren häufig in unregelmässigere rhombische Krystalle übergehen). Im Hinblick auf die beobachteten Verschiedenheiten glaubten die Verff. anfangs, dass die von ihnen erhaltene Amidosäure mit Glutaminsäure nur isomer, nicht identisch sei. Indessen zeigten die salzsaure Verbindung der Säure und das zweibasische Bariumsalz derselben die Eigenschaften, welche Hlasiwetz und Habermann für die entsprechenden Glutaminsäure-Verbindungen angegeben haben

1) E. Schulze und A. Urich, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 85; Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVIII Nr. 6 et 7 p. 270.

und auch das Kupfersalz zeigte grosse Aehnlichkeit mit dem einen der von Ritthausen beschriebenen Kupfersalze der Glutaminsäure.

Um die Frage zur Entscheidung zu bringen, behandelten die Verff. die Amidosäure mit salpetriger Säure und reducirten die entstandene Oxysäure mit HJ. (Dieser Versuch wurde unter Mitwirkung von J. Barbieri ausgeführt.) Wenn der fragliche Körper Glutaminsäure war, so musste er bei solcher Behandlung normale Brenzweinsäure liefern, lag dagegen eine mit Glutaminsäure nicht identische, sondern nur isomere Verbindung vor, so war zu erwarten, dass statt der normalen Säure eine andere Brenzweinsäure erhalten würde. Die Verff. konnten nur eine beschränkte Menge von Material für den Versuch verwenden; sie vermochten aber doch mit Hülfe der Angaben, welche Markownikoff vor Kurzem für die Eigenschaften der vier verschiedenen Brenzweinsäuren gemacht hat (a. a. O.) zu constatiren, dass die in der beschriebenen Weise erhaltene Verbindung normale Brenzweinsäure war. Dieselbe besass den Schmelzpunkt und die Krystallform der normalen Säure und auch das Zinksalz zeigte die höchst charakteristischen Eigenschaften des von Markownikoff beschriebenen normalen, brenzweinsauren Zinkes. Daraus folgt also, dass die fragliche Amidosäure normale Amidobrenzweinsäure oder Glutaminsäure war. Dass dieselbe einen höheren Schmelzpunkt zeigte, als die aus Eiweissstoffen dargestellte Glutaminsäure, hat vielleicht seinen Grund in einer grösseren Reinheit der untersuchten Krystalle. Im Rübensafte war die Glutaminsäure nicht in freiem Zustande und auch nicht in Form von Salzen vorhanden; denn es wurde keine Glutaminsäure erhalten, als der Saft, ohne zuvor mit HCl gekocht zu sein, in der früher beschriebenen Weise verarbeitet wurde. Das Kochen mit HCl war also nöthig, um die Glutaminsäure ausfällbar zu machen. Da nun unter der Einwirkung der HCl gleichzeitig ein Ammoniaksalz entstand, so ist die Annahme berechtigt, dass ein Amid der Glutaminsäure im Rübensaft vorhanden war. Am wahrscheinlichsten ist es wohl, dass eine dem Asparagin homologe Verbindung von der Formel $C_5H_8NO_3 . NH_2$ (Glutaminsäure-Amid oder Glutamin) sich vorfand. Allerdings ist diese Verbindung bis jetzt noch nicht dargestellt worden (bei der Behandlung von Glutaminsäure-Aethyl-Aether mit Ammoniak erhielt Habermann nicht Glutamin, sondern Glutimid, $C_5H_8N_2O_2$); die Möglichkeit ihrer Existenz kann aber wohl nicht bezweifelt werden. Sie scheint in Wasser leicht löslich zu sein, da es nicht gelang, sie aus dem Rübensafte oder aus den Diffusaten desselben durch Krystallisation zu gewinnen. Wenn man annimmt, dass das beim Kochen des Rübensaftes mit HCl gebildete Ammoniak ausschliesslich durch Zersetzung des Glutamins entstanden ist, so kann man aus der Menge des ersteren die vorhanden gewesene Glutamin-Menge berechnen. Die Rechnung ergab, dass der Saft der für die Untersuchung verwendeten Rüben durchschnittlich 0,45 Proc. Glutamin enthielt. Es würden dann 40 bis 45 Proc. vom

Gesammtstickstoff des Saftes auf das genannte Amid fallen. Verf. erinnert schliesslich daran, dass Scheibler schon vor längerer Zeit aus der Zuckerrüben-Melasse ausser Asparaginsäure auch eine Säure von der Zusammensetzung der Glutaminsäure dargestellt hat [1]). Er scheint aber die Eigenschaften derselben bis jetzt nicht genau untersucht zu haben.

Ueber die Beziehungen zwischen dem specifischen Gewichte der Rübe und deren Zuckergehalt hat Jul. Stollar [2]) Untersuchungen ausgeführt und zwar mit Berücksichtigung der Krocker'schen Untersuchungsmethoden. Aus der sehr beachtenswerthen Arbeit, auf welche bezüglich der Details verwiesen werden muss, ergeben sich folgende Schlüsse: 1) Grössere und (absolut) schwerere Rüben sind in der Regel *saftreich*, hingegen sind kleinere und (absolut) leichtere *saftarm*, nur mit dem Unterschiede, dass erstere im grossen Ganzen einen kleineren Zuckergehalt und einen kleineren Werthquotienten haben als letztere. 2) Das specifische Gewicht der Rüben kann bis gegen 1,080 und auch höher steigen. Bezugnehmend auf die Krocker'sche Methode aber lässt sich der Schluss ziehen, dass dieselbe dem Zwecke, für die sie bestimmt wäre, am wenigsten entspricht, und zwar aus folgenden Gründen: 1) Weil das specifische Gewicht des Mittelstückes mit dem specifischen Gewichte der ganzen Rübe in äusserst seltenen Fällen übereinstimmt. 2) Weil zwischen dem specifischen Gewichte des Rübenkörpers und der Saftqualität desselben kein Zusammenhang besteht, folglich wird auch der nach der Tabelle berechnete Gehalt an Zucker nie ein übereinstimmender sein, zumal die Differenz weit über ein halbes Procent beträgt, ja auf 4,0 Proc., sogar auf 5,0 Proc. steigen kann. 3) Weil die zur Bestimmung beigegebenen Hilfstabellen durch ihre Abweichung unter einander ganz verschiedene Resultate aufweisen.

J. Kopista [3]) (in Szepetowka, Russland) macht über ein neues Verfahren der Saftbestimmung der Rüben Mittheilung. Durch Reiben erhaltener Rübenbrei wird, nachdem man sein Gewicht bestimmt, gepresst. Der gewonnene Saft wird gewogen und der Pressrückstand mit einem gleichen Gewicht Wasser verdünnt, gepresst und gewogen. Beide Säfte werden mit der Spindel geprüft. P ist der Pressrückstand, m der unverdünnte Saft, M = Gewicht der Presslinge, + dem zugefügten Wasser, B die Spindelangabe des unverdünnten, b

1) Jahresbericht 1869 p. 407 und 410.

2) Jul. Stollar, Organ des Central-Vereins für Rübenzuckerindustrie in der Oesterreichisch-Ungar. Monarchie, redigirt von Otto Kohlrausch 1877 Nr. 4 p. 233; Zeitschrift des Vereins für die Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reiches 1877 Mai p. 388.

3) T. Kopista, Organ des Central-Vereins für Rübenzuckerindustrie in der Oesterreichisch-Ungar. Monarchie, redigirt von Otto Kohlrausch 1877 Nr. 1 p. 15.

des verdünnten Saftes, so ist $m = \frac{b\,M}{B}$ (die direkt im Pressling vorhanden gewesene unverdünnte Saftmenge) und $x = \frac{m\ 100}{P}$ (die Procentsaftmenge im Pressling). Addirt man letztere zu der zuerst durch Auspressen erhaltenen, so erfährt man die Totalmenge des Saftes in der Rübe.

Hittorf[1]) (in Brüssel) bespricht die neue Saftgewinnungsmethode mittelst der Hoppe'schen Presse. Nach dieser Methode wird der Brei, sowie er die Reibe verlässt, mittelst einer Pumpe unter einem Druck von 20—25 Atmosphären in eine Art Filterpresse von grossen Dimensionen getrieben. Das Aneinanderpressen der Rahmen dieses Apparates geschieht mittelst einer hydraulischen Presse. Die Pressung des Breies vollzieht einzig und allein die Pumpe und es resultirt etwa 28—29 Proc. vom Rübengewichte an Presslingen. Diese werden mittelst einer Archimedischen Schraube in den Maischtrog gebracht, um mit Wasser gemischt zu werden. Eine zweite Pumpe presst diesen zweiten Brei in die Pressapparate behufs zweiter Pressung. Diese liefert vollkommen erschöpfte Rückstände, deren Menge 24—25 Proc. vom Rübengewichte beträgt. Der von der zweiten Pressung herrührende Saft gelangt mittelst einer kleinen Pumpe direkt auf die Reibe. Jede Presse verarbeitet 40—50000 Kilogrm. Rüben in 20 Stunden. Eine Fabrik, welche 120—150000 Kilogrm. Rüben in 29 Stunden verarbeitet, erfordert somit folgende Apparate: Eine Pumpe zur ersten Pressung, 3 Pressen zur ersten Pressung, eine Archimedische Schraube zum Fortschaffen der Presslinge, einen Maischapparat (Malaxeur), eine Pumpe zur zweiten Pressung, 3 Pressen zur zweiten Pressung, einen Entfaserer, eine kleine Pumpe zum Aufbringen des zweiten Saftes auf die Reibe, 6 hydraulische Pressen. — Die ganze Arbeit vollzieht sich sehr rasch in Röhren und hermetisch geschlossenen Apparaten: so dass im Presssaal eine musterhafte Reinheit herrscht und die Säfte von ausgezeichneter Qualität sind. Aus demselben Grunde tritt keine Schaumbildung ein. Es kommen keine Packsäcke, keine Packleinwand, keine Hürden in Anwendung und die Arbeit ist so einfach, dass zur Bedienung einer Batterie von 3 Apparaten und einer Pumpe ein Mann und zwei Mädchen genügen. Die resultirenden Presslinge sind von derselben Qualität wie jene, welche die bisher übliche Arbeit mit hydraulischen Pressen liefert. In Folge der Nichtanwendung von Presstüchern, der grossen Raschheit der Arbeit und des vollkommenen Verschlusses aller Theile der Apparate gibt es keine Verluste weder an Saft noch an Brei. Die Säfte sind sehr gesund, so dass das Nachpressen der Presslinge ohne Gefahr und ohne Zugabe von Kalkmilch stattfindet. Aus den ange-

1) C. Hittorf, Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen 1877 II 1. p. 35.

führten Gründen dürfte auch eine bedeutende Erhöhung an Ausbeute bei diesem Pressverfahren eintreten.

E. Feltz[1]) stellte Versuche an über die Entstehung der Rübengallerte in den Rübensäften. Als Schlussfolgerung aus seinen Arbeiten nimmt er an, dass in dem frischen Safte die Gallerte sich auf Kosten des Zuckers entwickelt, der sich aber nicht einfach in Gallerte verwandelt, sondern sich zu spalten scheint, da während der Entwickelung der Gallerte eine reducirende Zuckerart auftritt.

Ign. Keyr[2]) gibt die Ergebnisse seiner bekannten Versuche über Diffusion. 1) *Dichte der Rübenschnitte* und des sie umgebenden *Saftes* während des Auslaugens. (Beobachtet am 1. Febr. 1873.) Zur Zeit, als nachfolgende Beobachtungen angestellt wurden, wurde mit 11 Körpern je mit 31 Hektoliter Inhalt gearbeitet. Die Anwärmung der Säfte geschah mittelst zweier offenen mit Heizschlangen versehenen Anwärmpfannen, wo der Dünnsaft auf 88° C. erwärmt und in den dritten von dem jüngst mit frischen Rübenschnitten beschickten Diffuseur eingefüllt wurde. — Zu dem Versuche selbst wurde eine grössere Partie Schnittlinge genommen, gemischt, eine Probe davon genau untersucht, und der Rest in einem Sacke in den Hals des mit frischen Rübenschnitten gefüllten 11. Diffuseur eingehängt. Nach jedem Füllen und Abtreiben des elften als auch der nachfolgenden Diffuseure, wurde immer der 11. Körper geöffnet, eine Probe Schnitte aus dem Sacke, sowie auch eine Probe des denselben umgebenden Saftes genommen und einer genauen Untersuchung unterworfen. Alle „Saccharometeranzeigen“ wurden mit Hilfe eines Piknometers gemacht. Die Untersuchung ergab folgende Resultate: (Siehe die Tabelle auf Seite 657).

2) *Versuche mit rohen Rübenschnitten.* (Vorgenommen am 29. Januar 1873.) Zu diesen Versuchen wurde eine Partie frischer Rübenschnitte von der Schneidmaschine genommen und 150 Grm. davon genau abgewogen. Nach dem Abwiegen wurden dieselben derart sortirt, dass die regelmässig der Länge nach geschnittenen Schnittlinge für sich separirt abgezählt und deren Längen genau ermittelt wurden, während der Abfall und alle in der Probe sich befindlichen kleinen Stückchen Rüben für sich gewogen wurden. Dieser Abfall wog gerade 9 Grm., betrug somit 6 Proc. der gesammten zu dem Versuche genommenen Schnitte. Die regelmässigen Rübenschnitte waren 6 Millim. breit und im Durchschnitte 2 Millim. dick. Das Gewicht eines regelmässigen 10 Millim. langen Rübenschnittes betrug 0,11888 Grm. Die Messungen

---

1) E. Feltz, Sucrerie indigène XI Nr. 14; Organ des Central-Vereins für Rübenzuckerindustrie in der Oesterreichisch-Ungar. Monarchie, redigirt von Otto Kohlrausch 1877 April p. 269; Zeitschrift des Vereins für die Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reiches 1877 Juni p. 464.

2) Ign. Keyr, Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen 1877 II Nr. 1 p. 5.

Probenahme	Schnitte					Saft					
	Spec. G.	Sacch.	Pol.	Diff.	Quot.	Spec. G.	Sacch.	Pol.	Diff.	Quot.	Temp. °C.
Originalschnittlinge	1,0584	14,28	12,10	2,18	84,76	—	—	—	—	—	—
Nach Füllung des 11. Diffuseurs	1,0510	12,53	10,40	2,13	83,00	1,0437	10,77	8,93	1,84	82,91	13
„ Abtreiben „ 11. „	1,0421	10,41	8,77	1,64	84,24	1,0313	7,77	6,50	1,27	83,65	73,25
„ Füllung „ 1. „	1,0296	7,36	6,20	1,16	84,23	1,0229	5,73	4,82	0,91	84,12	77,5
„ Abtreiben „ 1. „	1,0196	4,89	3,87	1,02	79,15	1,0136	3,39	2,69	0,70	79,35	78,25
„ Füllung „ 2. „	1,0169	4,22	3,30	0,92	78,19	1,0127	3,18	2,50	0,68	78,62	86,75
„ Abtreiben „ 2. „	1,0125	3,13	2,42	0,71	77,32	1,0061	1,52	1,18	0,34	77,63	20
„ Füllung „ 3. „	1,0111	2,78	2,13	0,65	76,62	1,0057	1,42	1,08	0,34	76,05	13
„ Abtreiben „ 3. „	1,0099	2,48	1,76	0,72	70,97	1,0045	1,13	0,82	0,31	72,56	9
„ Füllung „ 4. „	1,0084	2,11	1,40	0,71	66,35	1,0042	1,06	0,72	0,34	67,92	7
„ Abtreiben „ 4. „	1,0080	1,99	1,20	0,79	60,30	1,0032	0,79	0,53	0,26	67,09	6,5
„ Füllung „ 5. „	1,0077	1,92	1,10	0,82	57,29	1,0028	0,70	0,43	0,27	61,43	5,75
„ Abtreiben „ 5. „	1,0069	1,72	0,86	0,86	50,00	1,0026	0,65	0,36	0,29	55,39	5
„ Füllung „ 6. „	1,0067	1,68	0,73	0,95	43,45	1,0017	0,42	0,20	0,22	47,62	4
„ Abtreiben „ 6. „	1,0062	1,54	0,62	0,92	40,26	1,0014	0,34	0,08	0,26	23,53	3,25
„ Füllung „ 7. „	1,0058	1,45	0,57	0,88	39,31	1,0006	0,14	0,04	0,10	28,57	2,5
„ Abtreiben „ 7. „	1,0046	1,16	0,40	0,76	34,48	1,0000	0,00	0,00	0,00	0,00	2
„ Füllung „ 8. „	1,0043	1,07	0,32	0,75	29,91	1,0000	0,00	0,00	0,00	0,00	2

der 141 Grm. regelmässiger Schnitte, deren Anzahl 176 Stücke betrug, ergaben nachfolgende Resultate:

Anzahl der Schnitte	Länge der einzelnen Schnitte in Millim.	Gesammte Länge in Millim.	Proc. der Stücke	Gewicht eines Stückes in Grm.
15	20	300	8,25	0,2378
21	30	630	11,93	0,3566
21	40	840	11,93	0,4755
22	50	1100	12,50	0,5944
14	60	840	7,96	0,7139
14	70	980	7,96	0,8319
20	80	1600	13,31	0,9510
11	90	990	6,25	1,0698
16	100	1600	9,09	1,1888
3	110	330	1,71	1,3077
5	120	600	2,84	1,4266
5	130	650	2,84	1,5454
5	140	700	2,84	1,6643
1	150	150	0,57	1,7832
1	180	180	0,57	2,1398
1	190	190	0,57	2,2587
1	210	210	0,57	2,4965
176	—	11,860	—	—

Diese Tabelle führt zu folgenden Betrachtungen. Untersucht man einen regelmässigen Rübenschnitt im Mikroskop, so sieht man, dass die an der Oberfläche des Schnittes durchgeschnittenen Zellen verschiedene Dimensionen besitzen, die einestheils von der Entfernung der Zellen zur Mitte als auch von der Entfernung vom Kopfe der Rübe abhängen. Einige dieser Tage an ziemlich reifen Rüben gemachte Messungen ergaben bei länglichen Zellen 20 Mikromillim. Breite und 60 Mikromillim. Länge; bei den rundlichen Parenchymzellen einen Durchmesser von 40 Mikromillim. Der kubische Inhalt einer solchen Zelle beträgt dann 33510,4 Kubik-Mikromillim. oder 0,0000335 Kubik-Millim. Aus der Tabelle geht hervor, dass die 141 Grm. Rübenschnitte zusammen eine Gesammtlänge von 11860 Millim. haben und da sich in einem 10 Millim. langen und 0,11888 Grm. schweren Rübenschnitte $\frac{10 \times 2 \times 6}{0,0000335} = 3,582,090$ ideale Zellen befinden, so werden diese 141 Grm. Schnitte $\frac{3,582,090 \times 11860}{10} = 4,248,358,740$ Zellen enthalten. Ebenso kann man leicht berechnen, wie viel Zellen in den 9 Grm. Abfall und kleinen Rübenstückchen vorkommen und zwar nach der Proportion:

$$0,11888 : 3,582,090 = 9 : x$$

x = 271,187,838 Zellen, von denen man annähernd die Hälfte, also 135,593,919 als durchgeschnittene Zellen annehmen kann. Die Oberfläche der gesammten 141 Grm. Rübenschnitte beträgt:

die oberen Flächen der 11,860 Millim. Schnitte von 6 Millim. Breite betragen	71,160 Quadratmillim.
die unteren Flächen ebensoviel	71,160 „
die längliche Seitenfläche ist 11,860 Millim. lang und 2 Millim. breit, macht	23,720 „
die entgegengesetzte längliche Seitenfläche ebensoviel	23,720 „
die kurzen Seitenflächen der 176 Schnitte sind 6 Millim. breit und 2 Millim. hoch, dies macht doppelt genommen	4,224 „ .
	Im Ganzen 193,984 Quadratmillim.

Da die Fläche einer durchgeschnittenen Zelle 0,0012566 Quadratmillim. beträgt, so wurden auf der ganzen Oberfläche der 141 Grm. Rübenschnitte (193984 : 0,0012566 = 154,372,115 Zellen) durchgeschnitten. Addirt man zu dieser Zahl die 135,593,919 Zellen, die als durchgeschnitten angenommen werden können, so erhält man im Ganzen 389,966,034 Zellen, die von den 140 Grm. Rübenschnitten durchgeschnitten worden sind. Die gesammten 150 Grm. Schnitte enthalten 4,519,546,578 Zellen, von denen 289,966,034 durchgeschnitten sind. Aus diesen Zahlen ergibt sich, dass die Menge der durchgeschnittenen Zellen 6,41 Proc., jene der unversehrten 83,59 Proc. beträgt, woraus folgt, dass von den gesammten Rübenschnitten während ihres Auslaugens 6,41 Proc. macerirt und 93,59 Proc. diffundirt werden.

Die vorangeführte Betrachtung über frische Rübenschnitte birgt nach dem Verf. einige für den Betrieb beachtenswerthe Momente. Da es von grosser Wichtigkeit ist, einen möglichst reinen Diffusionssaft zu erhalten, so ist es nothwendig, immer scharfe Messer in der Schneidmaschine zu haben, damit nur die kleinste Anzahl der Zellen verletzt werde. Da die Güte des Saftes von dem Verhältniss der zerschnittenen zu den unversehrten Zellen abhängt, so erscheint es angezeigt, unter eine gewisse Dicke der Schnitte nicht herabzugehen, so wie dieselbe nicht übertrieben werden darf, weil man sich sonst der Gefahr einer schlechten Auslaugung aussetzt.

3) *Indirekte Bestimmung des Gewichtes der Rübenschnitte in einem Diffuseur.* (16. November 1872.) Da das Abwiegen der Rübenschnitte, die zu einer Füllung eines Diffuseurs nothwendig sind, Störungen im Betriebe verursacht, so wurde der Versuch gemacht, dasselbe indirekt vorzunehmen. Zu diesem Zwecke wurde zuerst das specifische Gewicht der eingefüllten Rübenschnitte bestimmt und dasselbe mit 1,0583 im Durchschnitte gefunden. Der Kontrole wegen wurden die Rübenschnitte abgewogen, in den Diffuseur gefüllt und von der Anwärmpfanne Dünnsaft wie gewöhnlich herabgelassen. Das Gewicht der Rübenschnitte betrug 1680 Kilogrm. Die Menge des zur Füllung nöthigen

Dünnsaftes wurde mittelst eines Schwimmers genau abgemessen und gefunden, dass das Niveau des Saftes in der runden Anwärmpfanne um 52,5 Centim. gesunken war. Da die Anwärmpfanne einen Durchmesser von 1,91 Meter besass, so wurden nach der Formel

$$\frac{\pi d^2 h \times 10}{4} = \frac{3{,}1416 \times 1{,}91^2 \times 0{,}525 \times 10}{4} = 15{,}04 \text{ Hektoliter}$$

Saft verbraucht. Der kubische Inhalt des Diffuseurs war 31 Hektoliter und da der angefüllte Saft 15,04 Hektoliter Raum einnimmt, so verblieben für die Rübenschnitte 31—15,04 = 15,96 Hektoliter. Das specifische Gewicht der Rübenschnitte war 1,0583, demnach wird 1 Hektoliter Rübenschnitte 105,83 Kilogrm. und 15,96 Hektoliter 15,96 × 105,83 = 1689 Kilogrm. wiegen. Die Differenz von 9 Kilogrm. (1689—1680) ist so unbedeutend, dass noch immer diese Art der Bestimmung zur Genüge verlässlich ist. Zur Bestimmung des Gewichtes der Rübenschnitte braucht man demnach den kubischen Inhalt des Diffuseurs (K), das Quantum (Q) des zur Füllung nothwendigen Saftes und das specifische Gewicht (p) der Schnitte zu kennen, es ist dann das Rübengewicht

$$P = p\,(K - Q).$$

Da in der nachfolgenden Campagne mit einem Calorisator gearbeitet wurde, so konnte man das Saftquantum Q nicht mehr direkt bestimmen. Die Bestimmung geschah folgenderweise: Da die Höhe der Drucksäule des Wassers bei der Arbeit beinahe eine konstante ist, und zugleich der Ausflusspunkt des Saftes in die Saturateure und der Hals der Diffusionsgefässe beinahe in einem Niveau liegen, so kann man annähernd annehmen, dass die Schnelligkeit des Saftes in den Rohrleitungen beim Füllen und Abtreiben eines und desselben Diffuseurs gleich ist und demnach das Quantum des fliessenden Saftes gerade proportional zu der Dauer des Fliessens ist. Das Quantum des zur Füllung nöthigen Saftes wurde folgenderart bestimmt: Nachdem der Diffuseur mit frischen Rübenschnitten gefüllt war, wurde derselbe mit dem Safte des vorhergehenden Körpers gefüllt. In dem Momente wo das Anlassventil geöffnet wurde, wurde auch bei einem beliebigen Diffuseur der Probehahn an dem Uebersteigrohre geöffnet und der ausfliessende Saft in ein Becherglas aufgefangen. Nach Füllung des Diffuseurs wurde das Ventil sowie auch der Probehahn zu gleicher Zeit gesperrt, der Saft im Becherglase auf die Normaltemperatur abgekühlt und abgemessen (q). Beim Abtreiben desselben Diffuseurs wurde ebenfalls auf diese Art verfahren und der Saft auch genau abgemessen (m). Da das Quantum (M) des zur Saturation abgetriebenen Saftes aus den Dimensionen der Saturationsgefässe bekannt ist, so kann man das Q leicht aus folgender Proportion bestimmen:

$$M : m = Q : q$$

$$Q = \frac{M q}{m}$$

Zu einem solchen Versuche wurden 1200 Kilogrm. Rübenschnitte abgewogen und in einem Diffuseur von 23,07 Hektoliter Rauminhalt gefüllt. Beim Anlassen desselben mit Saft wurden in der oben angedeuteten Weise 937,5 Cubikcentim. von 17,5° C. und beim Abtreiben desselben 1186 Cubikcentim. Saft von 17,5° C. aufgefangen. Die Saturateure selbst wurden immer mit 15 Hektoliter Saft gefüllt. Die Rübenschnitte hatten ein specifisches Gewicht von 1,0610. Nach der vorangeführten Formel ist

$$Q = \frac{Mq}{m} = \frac{15 \times 937{,}5}{1186} = 11{,}857 \text{ Hektol.}$$

dann wird auch

$$P = p\,(K - Q) = 1{,}0610\,(23{,}07 - 11{,}857) = 1189{,}7$$

Kilogramm Rübenschnitte sein. Die Zahl weicht um 10,3 Kilogrm. von der durch direkte Wägung der Schnitte ermittelten ab, der Grund ist nur in dem Umstande zu suchen, dass beim Abtreiben des Saftes in die Saturateure die Schnelligkeit eine geringere ist, da sich auch das letzte Gefäss verschlossen unter Druck befindet. Diesen Fehler könne man jedoch annähernd beseitigen, wenn man statt des specifischen Gewichts der Schnitte, das specifische Gewicht ihres Saftes, das um etwas höher ist, in die Rechnung bringt. Bei dem im Vorstehenden angeführten Versuche war das specifische Gewicht des Rübensaftes 1,0692 und folglich

$$P = 1{,}0692\,(23{,}07 - 11{,}857) = 1198{,}9 \text{ Kilo.}$$

V. Tlamych[1]) lieferte ebenfalls Beiträge zur Kenntniss der Diffusion. Beim Studium der Arbeiten Grahams über die Dialyse fiel es dem Verf. auf, dass die Versuche Grahams über Diffusion von Zuckerlösung mit den Resultaten der Zuckerpraxis nicht im Einklang standen. So z. B.

1. *Versuch.* Gegenstand des Versuches: 2 Grm. Zucker im Wasser zu 100 Cubikcentim. gelöst. Der aus Pflanzenpergament bestehende Boden des Dyalisators hatte eine Oberfläche von 100 Quadratcentim., so dass die angewendete Lösung 1 Centim. hoch stand. Nach 24 Stunden waren 0,783 Grm. Zucker, somit 39,15 Proc. durch die Membran hindurchgegangen. Bei der Diffusion der Rübenschnitte erzielt man im Laufe von 5 ja sogar 3 Stunden bis 90 Proc. an Diffusat.

Nach der Meinung des Verf. ist dieser günstige Erfolg durch den Erfahrungssatz zu erklären, dass die osmotische Wirkung desto schneller sich äussert, je niedriger die Flüssigkeitssäule im Dialysator ist.

2. *Versuch.* In einem Dialysator, dessen osmotische Fläche 100 Quadratcentim. betrug, gaben in gleichen Zeiträumen

100 Cubikc. Lösung somit Höhe der Flüssigkeitsschichte	= 1 Centim.	86 Proc. Dif.
50 „ „ „ „ „ „	= 0,5 „	92 „ „
25 „ „ „ „ „ „	= 0,25 „	96 „ „

1) Tlamych, Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen 1877 II Nr. 1 p. 1.

Um sich die Vorgänge bei der Dialyse klar zu machen, stellt sich der Verf. eine Parenchymzelle vor, weil 1) die Parenchymzellen nach Wiesner das eigentliche Zuckermagazin in der Rübe sind, 2) dieselben eine kugelförmige Gestalt haben (wenigstens die β Parenchymzellen), die Berechnung sich somit leichter wird durchführen lassen. Der Verf. nimmt an, eine solche Zelle stelle eine Kugel von 52 Mikromillim.[1]) Durchmesser vor, in diesem Falle ist

die Oberfläche derselben $= 4\,\pi r^2 =$ 8498 Quadrat-Mikromillim.
der Inhalt „ $= {}^4/_3\,\pi r^3 =$ 70,247 Cubik-Mikromillim.

Denkt man sich diese Zelle als einen mikroskopisch kleinen Dialysator, dessen osmotische Fläche 8498 Quadrat-Mikromillim. beträgt, so würde die diffundirende Flüssigkeit in demselben $\frac{70247}{8498} = 8{,}2$ Mikromillim. hoch stehen. Vergleicht man die Höhe der Flüssigkeitsschichte in dem ersten Versuche Grahams (1 Centim.) mit der Höhe von 8,2 Mikromillim. = 0,0082 Millim., so erklärt sich der viel günstigere osmotische Effekt der Zellen von selbst. Noch günstiger ist das Verhältniss zwischen dem Zelleninhalt (Osmoseflüssigkeit) und Zellenoberfläche bei einer Parenchymzelle von minimalen Dimensionen, deren Durchmesser 24 Mikromillim. beträgt. Die osmotische Höhe ist hier

$$h = \frac{\text{Inhalt}}{\text{Oberfläche}} = \frac{\text{7232 Cubik-Mikromillim.}}{\text{1808 Quadrat-Mikromillim.}} = \text{4 Mikromillim.}$$

Die *Schnelligkeit der Osmose* hängt somit nicht blos von der Qualität der Rübensäfte, von der Wärme und dem öfteren Wechsel der Auslaugeflüssigkeit („Abziehen"), sondern auch von der Beschaffenheit der Zellenmembrane und hauptsächlich von der *Grösse der Zellen* ab.

Einer ausführlichen Arbeit über die Bestimmung der Zuckerverluste, insbesondere für Diffusionsfabriken, von H. Eissfeldt und O. Follenius[2]) ist von verschiedenen Seiten[3]) der Vorwurf gemacht worden, dass das Gute in ihr nicht neu und das Neue nicht in jeder Hinsicht befriedigend sei[4]). Wir verweisen auf die Originalabhandlungen.

---

1) 1 Mikromillim. = Mikromillimeter = 0,001 Millim.

2) H. Eissfeldt und O. Follenius, Zeitschrift des Vereins für die Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reiches 1877 p. 22; Organ des Central-Vereins für Rübenzuckerindustrie in der Oesterreichisch-Ungar. Monarchie, redigirt von Otto Kohlrausch 1877 Nr. 2 p. 103.

3) Vergl. Organ des Central-Vereins für Rübenzuckerindustrie in der Oesterreichisch-Ungar. Monarchie, redigirt von Otto Kohlrausch 1877 Nr. 3 p. 187.

4) C. Scheibler, Organ des Central-Vereins für Rübenzuckerindustrie in der Oesterreichisch-Ungar. Monarchie, redigirt von Otto Kohlrausch 1877 Nr. 4 p. 278.

Ueber das bei dem Verarbeiten der Rüben wiederholt beobachtete Auftreten explosibeler Gase liegen neue Beobachtungen und Mittheilungen vor, die sich besonders auf Fabriken, welche das Diffusionsverfahren anwenden, beziehen [1]). Es hat sich durch frühere Untersuchungen bereits [2]) herausgestellt, dass die in Rede stehenden Gase ihre Explosionsfähigkeit dem Vorhandensein von Wasserstoffgas verdanken, welches wiederum durch eine eigenthümliche Gährung (Buttersäuregährung kann es nicht sein, da der charakteristische Buttersäuregeruch fehlt. d. Red.) entstanden ist.

J. Hanamann [3]) (in Lobositz) führte eine Untersuchung aus über die Alkalinität der Zuckersäfte. Die Bestimmung der Alkalinität geschieht in den meisten Zuckerfabriken sehr oberflächlich, auch wird die gefundene Alkalinität sofort auf Calciumoxyd umgerechnet und es enthalten die Zuckersäfte in allen Stadien der Verarbeitung ziemliche Kalkmengen, während in der That das eine Mal wirklich grössere Mengen Kalk, das andere Mal sehr geringe Quantitäten, vielleicht blos Spuren von Kalk in ihnen vorhanden sein werden. Vor Allem ist es wünschenswerth, dass der Tropf-Titrirapparat beseitigt wird, nach welchem so fehlerhafte Angaben eingetragen werden, da der Grund auch gar nicht einzusehen ist, welcher praktische Werth darin liegen soll, dass man die Tropfen der Normalsäure zählt, statt ihr Volumen in einer gewissen Anzahl Cubikcentimetern mit einem Blick abzumessen, wenn nur die Massröhre eng und die Grade daher recht weit von einander abstehen und deutlich genug markirt sind. Zur Bestimmung der Saturationsgrenze mag der Kugelapparat im praktischen Betriebe vom Fabriksarbeiter immerhin benützt werden, zu einer genauen Bestimmung der Alkalinität überhaupt und derjenigen Körper, von welchen sie herrührt, muss man sich genauer analytischer Methoden und Instrumente bedienen. Die Alkalinität der Rübensäfte rührt aber bekanntlich nicht allein vom Kalk, sondern auch vom Ammoniak und den fixen Alkalien her, und es ist wichtig, zu untersuchen, welchen Antheil einer oder der andere oder vielmehr alle drei Körper an der Grösse der Alkalinität nehmen. Um die fortschreitende Entkalkung der Rübensäfte kennen zu lernen, wurden von Krieger die nöthigen Durchschnittsproben gesammelt, die Alkalinitätsbestimmung der so ausserordentlich leicht säuernden Dünnsäfte und Absüsswässer sowohl in der Fabrik als auch im Laboratorium vorgenommen, und alle übrigen analytischen Be-

1) Vergl. die Mittheilungen von C. Bodenbender u. A. in der Zeitschrift des Vereins der deutschen Rübenzuckerfabrikanten 1877 p. 66 und 234.

2) Siehe C. Scheibler's Beobachtungen in der Zeitschrift des Vereins der deutschen Rübenzuckerfabrikanten 1873 p. 304.

3) J. Hanamann, Zeitschrift des Vereins für die Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reiches 1877 Mai p. 420; Organ des Central-Vereins für Rübenzuckerindustrie in der Oesterreichisch-Ungar. Monarchie, redigirt von Otto Kohlrausch 1877 Nr. 1 p. 22.

stimmungen in der Versuchsstation durchgeführt. Die zu verschiedenen Zeiten genommenen gleichen Probemengen vor und nach der Filtration gaben den Durchschnittseffekt des Filters. Obgleich die Entnahme eines richtigen Durchschnittsmusters für den filtrirten und den entsprechenden unfiltrirten Saft Schwierigkeiten im Fabriksbetrieb hat, selbst wenn die Verarbeitung der Absüsswässer getrennt geschieht, so genügten doch für den hier in Betracht kommenden Nachweis der fortschreitenden Verarmung des Saftes an Kalk die von Stunde zu Stunde entnommenen auf ihre Alkalinität untersuchten, zu grösseren Durchschnittsproben vereinigten, gleich grossen Saftmengen, welche im Verlaufe eines Tages gesammelt worden waren. Die Aussüsswässer wurden getrennt aufgefangen und untersucht.

Die Zuckerfabrik, welcher diese Saftproben entnommen wurden, arbeitete die Campagne hindurch folgendermaassen: Der von der Diffusionsbatterie abgedrückte und in einem Vorwärmer auf 80° C. erwärmte Rohsaft kommt in den Saturateur und wird bis über die Gerinnungstemperatur des Eiweisses erhitzt, hierauf mit 3 Proc. Kalk versetzt, bis auf 0,08 Alkalinität (auf Kalk bezogen) saturirt, aufgekocht, filtrirt, aufgetrieben, abermals saturirt, so dass selbst oxalsaures Ammoniak nur noch eine überaus schwache Trübung hervorbringt und mit einer, zum zweitenmal genau bestimmten (0,045) Alkalinität über die Filter getrieben. Die mit circa 8° Ball. von den Diffuseuren laufenden Rohsäfte zeichneten sich durch ungewöhnlich hohen Nichtzuckergehalt aus. Die Entnahme der Saftproben erfolgte erst in der ersten Hälfte des Monates Januar. Von den frischen und in der Zuckerfabrik in verschiedenen Arbeitswochen auf ihren Kalkgehalt geprüften Säften gaben nur die saturirten, unfiltrirten Dünnsäfte mit oxalsaurem Ammoniak Trübungen nach längerem Stehen, die filtrirten Dünn- und Dicksäfte sowie Süsswässer selbst nach vierundzwanzigstündigem Stehen eine überaus schwache Trübung. Erst durch Veraschen von 500—1000 Grm. Saft erhielt man Rückstände, in welchen sich der Kalkgehalt gut bestimmen liess. Verf. bemerkt ausdrücklich, dass die auf Rohzucker arbeitende Zuckerfabrik tadellos gearbeitet hat und aus einem verhältnissmässig schlechten Rohmaterial und ohne durch Zuckereinwurf oder durch schwaches Decken den gewonnenen Zucker zu verbessern, Rohzucker erzeugt hat, welche nach Weiler's Untersuchungen 88—90,5 Rendement zeigten und vollkommen gesunde Nachprodukte erzielte, aus denen Zucker reichlich auskrystallisirte.

Der Stickstoff kommt in der Rübe wie bekannt in Form von Proteïnsubstanzen und von Ammoniaksalzen vor. Ein Theil desselben wird während der Fabrikation ausgeschieden, so namentlich durch den Kalk beim Scheiden ausgefällt, während ein anderer sich in Form von Ammoniak verflüchtigt und zwar sowohl in Folge der Zersetzung der Ammoniaksalze als auch in Folge derjenigen der nicht flüchtigen stickstoffhaltigen Verbindungen. Der Ammoniakgehalt der Säfte wurde nach zweierlei Methoden ermittelt. Einmal durch Titriren des frischen

Saftes und des rasch eingekochten Saftes, dann zur Kontrole durch Destillation der Substanz mit vorher ausgewaschener Magnesia nach dem Verfahren von Boussingault, nachdem der etwa vorhandene freie Kalk oder das Kali mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt worden war, weil ohne diese Vorsichtsmaassregel das Kali auch die nicht flüchtigen stickstoffhaltigen Substanzen zersetzt und aus ihnen Ammoniak entbindet und so das Resultat erheblich grösser ausfallen müsste. Die übrigen Bestimmungen geschahen nach bekannten Methoden, die Gesammtmenge des Kalkes, der Alkalien durch sorgfältiges Einäschern und Analyse des Rückstandes. Die Alkalien wurden durch Platinchlorid getrennt und als Chloride gewogen, der oxalsaure Kalk in schwefelsauren Kalk übergeführt und als solcher bestimmt. Die Aschenanalysen wurden von Kourímsky ausgeführt.

Da der Ammoniakgehalt der Zuckersäfte je nach der Rübenbeschaffenheit, nach der Methode der Verarbeitung etc. grossen Schwankungen unterliegt, so wäre zu wünschen, dass die bisherige Art der Alkalinitätsbestimmung in den Zuckerfabriken durch eine zweite Titrirung des eingekochten Saftes ergänzt werden möchte. Auf flachen Schalen geht ja das Einkochen des Saftes sehr rasch von Statten. Rationell arbeitende Fabriken prüfen überdies häufig ihre Säfte mit oxalsaurem Ammoniak auf Kalk, mehr desshalb, um sich von der Anwesenheit bestimmter Kalkmengen im Safte, als von dem variirenden Gehalt an Kalk und Alkalien zu überzeugen. Von dem zu untersuchenden Saft wurden zwei Proben von je 100 Grm. abgewogen, die eine dieser Proben in ein Becherglas gebracht, mit Lackmustinktur versetzt und unter fortwährendem Umrühren Normalschwefelsäure so lange zugesetzt, bis die rein blaue in eine röthlichblaue und durch den nächsten Tropfen in eine hellrothe überging. Am besten erkennt man die Sättigungsgrenze über einer recht weissen Porcellanplatte. Inzwischen kocht man die zweite Saftprobe in einer sehr flachen Schale so weit ein, bis feuchtes Curcumapapier nicht mehr gebräunt wird, was bei manchen Säften so lange fortgesetzt werden muss, bis sie auf die Hälfte ihres Volumens eingedampft worden sind. Die eingekochte und mit Wasser wieder verdünnte Saftprobe wird ebenso wie die frische Lackmustinktur versetzt und auf ihre Alkalität geprüft. Stets wird man weniger finden, als im ersten Falle und die Differenz ergibt das Maass für die Menge des im Safte enthaltenen und beim Kochen ausgetriebenen Ammoniaks. Für schärfere Bestimmungen kann man sich statt der Normalsäure der Zehntel-Normalsäurelösung bedienen. Die bei der zweiten Bestimmung gefundene Alkalität kann von Kalk oder Kali (Natron) herrühren. Diese fixen Basen kommen in den Säften in freiem und gebundenem Zustande vor; durch Vergleich mit der in der Asche gefundenen Gesammtmenge an Basen kann man in vielen Fällen ermitteln, ob die Alkalität von fixen Alkalien oder einer alkalischen Erde herrührt. Findet man in den filtrirten Säften so äusserst geringe Kalkmengen, wie in diesem Falle, so ist doch offenbar die Alkalität der filtrirten Säfte auf

Rechnung des Kalis und Natrons zu setzen und selbst wenn im saturirten unfiltrirten Safte der sämmtliche analytisch gefundene Kalk als freier Kalk angenommen wird, was sehr zu bezweifeln ist, so rührt der grösste Theil der „fixen Alkalinität" von den Alkalien her, die daher auch im vorliegenden Falle auf Kali umgerechnet wurde. Das Ergebniss der chemischen Untersuchung war nämlich folgendes:

Procentische Zusammensetzung der Dünn- und Dicksäfte aus der Sullowitzer Zuckerfabrik.

Untersucht am 10. Januar 1877.

	Dünnsaft nach der zweiten Saturation	Filtrirter Dünnsaft	Süsswässer warm abgesüsst	Unfiltrirter Dicksaft	Filtrirter Dicksaft
Wasser	92,820	92,610	96,550	63,328	70,420
Trockensubstanz (115°C.)	7,180	7,390	3,430	36,672	29,580
Zuckergehalt	5,461	6,000	2,030	29,078	24,945
Fremde Stoffe	1,462	1,138	1,257	6,326	3,642
Asche nach Abzug der Kohlensäure	0,257	0,252	0,143	1,268	0,993
	7,180	7,390	3,430	36,672	29,580

Verbraucht Cubikcentim. Normal-Schwefelsäure.

Frisch titrirt	2,10	1,60	0,90	1,95	2,10
Eingekocht titrirt	1,10	0,70	0,50	1,25	1,20
Differenz	1,00	0,90	0,40	0,70	0,90
Destillat titrirt	0,95	0,85	0,40	0,70	0,95

Gehalt der Säfte an:

Freiem Ammoniak	0,0161	0,0144	0,0068	0,0119	0,0161
„ Kalk	0,0041	—	—	—	—
„ Kali	0,0450	0,0329	0,0235	0,0588	0,0545
Gesammt-Kalk	0,0041	0,0005	Spur	0,0020	0,0008
„ -Kali	0,1983	0,1962	0,1072	0,8966	0,6970
„ -Natron	0,0325	0,0232	0,0138	0,1070	0,0840

In 100 Theilen Trockensubstanz waren enthalten:

	Dünnsaft nach der zweiten Saturation	Filtrirter Dünnsaft	Unfiltrirter Dicksaft	Filtrirter Dicksaft
Zuckergehalt	76,056	81,191	79,292	84,331
Fremde Stoffe	20,365	15,399	17,251	12,312
Asche nach Abzug der Kohlensäure	3,579	3,410	3,457	3,357
	100,000	100,000	100,000	100,000

Gehalt der Säfte an:

Freiem Ammoniak	0,2242	0,1948	0,0384	0,0544
„ Kalk	0,0571	—	—	—
„ Kali	0,6267	0,4452	0,1603	0,1842
Gesammt-Kalk	0,0571	0,0067	0,0054	0,0027
„ -Kali	2,7618	2,6549	2,4449	2,3563
„ -Natron	0,4526	0,3139	0,2918	0,2839

Bekanntlich wirkt der Kalk bei der Scheidung auf das Asparagin und auf die stickstoffhaltigen Stoffe des Saftes zersetzend ein, es wird reichlich Ammoniak frei und asparaginsaurer, im Safte verbleibender Kalk gebildet. Das Kali (Natron) wird aber an der Zersetzung dieser Stoffe mitwirken, wie dies die im Verlaufe der Fabrikation fortdauernde Ammoniakentwickelung beweist, aber auch den Invertzucker, wenn sich solcher gebildet hat, zerstören und in nicht polarisirende Stoffe überführen, weshalb die nachfolgende Untersuchung der Zuckersäfte auf Invertzucker negative Resultate ergeben hat. In allen Säften wurde aber reichlich Ammoniak nachgewiesen. Nun ist es ferner bekannt, dass eine mit Ammoniak imprägnirte Knochenkohle viel schlechter arbeitet als eine ammoniakfreie. Die Verminderung des Ammoniaks durch die Filtration ist eine unbedeutende und daher weit vortheilhafter, durch eine kräftige Vorverdampfung des Dünnsaftes in offenen Pfannen das Ammoniak vor der Filtration nach Möglichkeit zu verjagen. Verf. hebt ausdrücklich hervor, dass die Zuckersäfte bei einem so geringen Kalkgehalte, wie ihn die vorstehenden Untersuchungen ergaben, doch sehr feurig waren, dass daher durch kräftige Kalkung und Saturation der Säfte alle jene schädlichen Stoffe, welche gleichsam als Fermente zu betrachten sind, vollständig entfernt worden sein müssten. Die Befürchtung, dass bei einem gänzlichen Mangel an Kalk gar zu leicht eine Zersetzung des Zuckers eintritt, war bei Anwendung der alten einfachen Scheidungsmethode wirklich gegründet, ist aber bei der modernen Arbeitsmethode nur in dem Falle gerechtfertigt, wenn der Gehalt an freiem fixen Alkali in den Säften unter eine bestimmte Grenze sinkt. Dass eine Zerstörung des Zuckers beim Kochen mit Alkalien

eintritt, war eine von jenen Annahmen, die durch die wichtigen Untersuchungen von Sostmann widerlegt wurde, denn sie tritt nur bei Anwendung solcher Temperaturen und Verhältnisse ein, wie solche bei der Zuckerfabrikation gar nicht vorkommen. Es werden im Gegentheil durch anhaltendes Kochen mit Kali günstige Veränderungen mancher Bestandtheile des Saftes, wie des Rübengummis, der Porteïnstoffe, des Invertzuckers bewirkt und solche in Produkte überführt, welche von der Knochenkohle absorbirt werden. Auf 100 Gewichtstheile Zucker kamen im saturirten Safte 31,48 Gewichtstheile Gesammtnichtzucker, im filtrirten Dicksafte 18,58 Gewichtstheile, durch kräftige Filtration über 20 Proc. Spodium sind also etwa 39 Proc. fremder Stoffe entfernt worden. Die Menge des Gesammtkalis und Natrons betrug im saturirten Safte 3,21 Proc., im filtrirten Dicksafte 2,63 Proc., was auf eine stärkere Entfernung von Alkalien durch die Knochenkohle als bisher angenommen wurde, hindeuten würde, vorausgesetzt, dass die genommenen Saftproben auch den wahren Durchschnittsgehalt an Alkalien in den unfiltrirten und filtrirten Zuckersäften vorstellen. Am Schlusse seiner Arbeit hebt Verf. noch hervor, dass die Zuckerfabrik, aus welcher die untersuchten Säfte stammten, mit einer aus acht Körpern bestehenden Diffusionsbatterie gearbeitet hat, so dass stets nur sieben Körper in Funktion standen. —

H. Pellet und J. E. Pelton[1]) stellten Versuche an über die Wirkung des Tannins und des Bleiessigs auf die stickstoffhaltigen Bestandtheile des Rübensaftes und der Rübenmelasse. Die Verff. suchten dabei zu bestimmen 1) Die Menge stickstoffhaltiger Bestandtheile, welche das Tannin in dem Saft und der Melasse niederschlagen kann. 2) Das Gewicht derselben, durch die gewöhnlich angewandten Mengen von Kastanien-Extrakt niedergeschlagenen Bestandtheile. 3) Ob der Bleiessig dieselbe Wirkung hat wie der Gerbstoff? 4) Ob die Verdampfung nicht die Natur der stickstoffhaltigen Bestandtheile verändert?

1. *Wirkung des Tannins auf den Rübensaft.* Die in dem Rübensaft enthaltene Menge Stickstoff beläuft sich durchschnittlich auf 0,20 bis 0,25 Grm. in 100 Cubikcentim. In dieser Ziffer ist jedoch der Stickstoff des Salpeters mit inbegriffen, welcher durch Natronkalk zugleich mit dem organischen Stickstoff bestimmt wird. Um die Wirkung des Tannins zu ermitteln, haben die Verff. folgende Versuche angestellt: Mit Wasser verdünnter Saft (Saft von der Reibe am Ende der Campagne):

Bestimmung des Gesammt-Stickstoffes durch:

---

1) H. Pellet und J. E. Pelton, Journ. des fabr. de sucre 1877 XVIII Nr. 8; Organ des Central-Vereins für Rübenzuckerindustrie in der Oesterreichisch-Ungar. Monarchie, redigirt von Otto Kohlrausch 1877 April p. 273; Zeitschrift des Vereins für die Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reiches 1877 Juni p. 458.

Natronkalk in 100 Cubikcentim. .	0,0506 Grm.
Stickstoff des Salpeters	0,0101 „
mithin organischer Stickstoff . .	0,0405 Grm.

Auf 150 Cubikcentim. Saft wurde nun ein Ueberschuss von Tannin (12 Grm.) zugesetzt. Die in dem Niederschlage enthaltene Menge

Stickstoff war = ...	0,0458 Grm.
also auf 100 Cubikcentim. Saft .	0,0305 „

Stickstoff. Es war also in dem normalen Saft:

organischer Stickstoff	0,0405 Grm.
niedergeschlagener Stickstoff . .	0,0305 „

Da nun auf 0,0405 Grm. Stickstoff das Tannin 0,0305 Grm. niedergeschlagen hat, so entspricht das Gewicht der entfernten stickstoffhaltigen Bestandtheile 75 Proc. der vorhandenen. Wegen des hohen Preises kann man sich des reinen Tannins in der Zuckerfabrikation nicht bedienen und hat deshalb verschiedene gerbstoffhaltige Stoffe in Vorschlag gebracht, wovon gewöhnlich das Kastanien-Extrakt angewendet wird. Dieses Extrakt ist zu 27° B. eingedickt. Die für den Niederschlag der stickstoffhaltigen Bestandtheile in dem Safte als genügend bezeichnete Extraktmenge beläuft sich auf 2 bis 2,5 Grm. auf den Liter.

Der durch diese Extraktmenge gebildete Niederschlag ist sehr gering. Zu 150 Cubikcentim. Saft wurden 4,5 Grm. Extrakt hinzugefügt. Das Gewicht des Niederschlages betrug 0,054 Grm. und das des Stickstoffes 0,022 Grm. Wenn nun 4,5 Grm. Extrakt 0,022 Grm. Stickstoff niederschlagen können, so entsprechen die für 1 Liter angegebenen 2,5 Grm.: 0,012 Grm. entfernten Stickstoffes auf den Liter Saft, d. i. auf 100 Cubikcentim. 0,0012 Grm., also:

normale Stickstoffmenge	0,0405 Grm.
niedergeschlagener Stickstoff . .	0,0012 „

also entfernte stickstoffhaltige Bestandtheile 3,3 Proc. Durch die folgenden Berechnungen ist es leicht, sich zu überzeugen, dass der gewöhnliche in der Gestalt von Kastanienextrakt angewandte Gehalt an Gerbstoff (2 bis 2,5 Liter) ungenügend ist.

Nehme man an, dass der Saft durchschnittlich 1 Proc. an stickstoffhaltigen Bestandtheilen enthält. Durch Hinzufügen von Wasser (ungefähr 30 Proc.) wird diese Menge auf 0,76 sinken. Andererseits wird das Asparagin durch den Gerbstoff nicht niedergeschlagen; nehme man daher 0,25 stickstoffhaltige Bestandtheile als niederzuschlagen an. Nach den Versuchen verschiedener Chemiker nun fällen 6 Theile Gerbstoff 1 Theil stickstoffhaltiger Bestandtheile aus. Es ist also auf 0,25 ein Gewicht von 1 Grm. Gerbstoff, oder auf den Liter Saft 10 Grm. erforderlich. Das Kastanienextrakt enthält ungefähr 20 Proc. Gerbstoff (oder ähnlich wirkende Bestandtheile). Die Menge Extrakt, welche 10 Grm. Gerbstoff entspricht, ist also 50 Grm., also beinahe 20mal mehr als das gewöhnlich angenommene Gewicht.

Um die zum Niederschlagen der in dem Safte enthaltenen stickstoffhaltigen Bestandtheile nöthige Menge Kastanienextrakt zu bestimmen, schlagen die Verff. folgende Versuche vor: Man nehme drei Gefässe, jedes 1 Liter Saft enthaltend, und giesse nacheinander 1,5, 2 und 2,5 Grm. Extrakt hinein. Nachdem man umgerührt und filtrirt hat, füge man zu den filtrirten Flüssigkeiten Eisenchlorid in verdünnter Lösung hinzu. Die Flüssigkeit, welche einen Ueberschuss an Gerbstoff enthält, färbt die Eisensalze schwarzblau. Wenn also die Flüssigkeit von dem ersten Versuche sich nicht färbt, sondern die Färbung sich erst bei der zweiten kundgibt, so ist daraus zu folgern, dass die für 1 Liter Saft erforderliche Menge Extrakt durch ein Gewicht zwischen 1,5 und 2 Grm. dargestellt wird. Diese Methode hat jedoch einen Uebelstand. Die gerbstoffhaltigen Lösungen zersetzen sich schnell und geben Veranlassung zur Entstehung von Gallussäure, welche die Eisensalze färbt, die stickstoffhaltigen Bestandtheile jedoch nicht niederschlägt. Es ist also die Reaktion, um den Ueberschuss an Gerbstoff zu erkennen, nicht charakteristisch. Man könne sich übrigens leicht, sagen die Verff., überzeugen, dass selbst bei dem dritten Versuch (mit 2,5 Grm. Extrakt auf den Liter) der Gerbstoff nicht im Ueberschuss vorhanden war; wenn man nämlich der filtrirten Flüssigkeit einige Cubikcentimeter einer klaren Lösung von reinem Gerbstoff oder Extrakt hinzufügt, so bildet sich sofort ein neuer sehr reichlicher Niederschlag. Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass, um eine wirkliche Klärung des Saftes in Bezug auf die Entfernung der stickstoffhaltigen Bestandtheile zu erzielen, die Menge des Gerbstoffes vermehrt werden müsste.

2. *Wirkung des Tannins auf die Melasse.* Zum Versuche diente eine von 15 Fabriken stammende Durchschnittsprobe Melasse von folgender Zusammensetzung:

Wasser	30,8	
Zucker	40,9	
Asche — $^2/_{10}$	10,0	5,025 stickstoffhaltige Bestandtheile
fremde Bestandtheile . .	18,3	3,275 nichtstickstoffhaltige „
	100,0	
Gesammt-Stickstoff . . .	1,14	
Stickstoff des Salpeters . .	0,336, wonach organischer Stickstoff 0,804	
Reinheit	59,1	
Faktor für organische Stoffe	44,7	
Salzquotient	24,4	

Nach der Einwirkung von 20 Grm. Gerbstoff auf 50 Grm. Melasse wurde ein Niederschlag von 1,055 Grm. entsprechend 0,023 Grm. Stickstoff erhalten (nach der Rechnung, dass 7 Theile Niederschlag = 1 Theil stickstoffhaltiger Bestandtheile mit 15,5 Proc. Stickstoff sind), d. h. auf 100 Grm. Melasse entfernter Stickstoff 0,046 oder 0,292 stickstoffhaltiger Bestandtheile, woraus erhellt, dass der Gerbstoff gegen 5,8 Proc. der stickstoffhaltigen Bestandtheile hat niederschlagen können, während wir für den Saft 75 Proc. gefunden haben. Es ergibt sich hieraus, dass die Concentration durch die Verdampfung die Eigenschaften

dieser Bestandtheile verändert hat, und dass das von Walkhoff angegebene Verfahren zur Bestimmung der eiweissartigen Bestandtheile des Saftes sich auf Flüssigkeiten, welche von verschiedenen Arbeiten herrühren, nicht anwenden lässt.

3. *Wirkung des Bleiessigs auf den Saft*[1]). 150 Cubikcentim. des Saftes, welcher bei den vorhergehenden Versuchen angewendet worden, wurden mit Bleiessig behandelt. Das Gewicht des trockenen Niederschlages war 4,988 Grm. und die Menge Stickstoff 0,0266 Grm., also auf 100 Cubikcentim. Saft:

normal organischer Stickstoff . . . 0,0405 Grm.
durch das Bleisalz entfernter Stickstoff 0,0177 „ oder 43 Proc. der stickstoffhaltigen Bestandtheile.

4. *Wirkung des Bleiessigs auf die Melasse.* Die Melasse, welche bei den Versuchen mit Gerbstoff gedient hatte, wurde mit Bleiessig behandelt und eine Flüssigkeit erhalten, welche nach der Abscheidung des Bleiüberschusses enthielt:

Zucker	8,00	
Asche	1,90	
Organische Bestandtheile	2,50	
Wasser	87,60	
	100,00	
Reinheit	64,5	(vor der Behandlung: 59,7)
Faktor für organische Stoffe	31,2	(„ „ „ 44,4)
Salzquotient	23,7	(„ „ „ 24,1)

Die Menge der niedergeschlagenen organischen Bestandtheile betrug folglich gegen 30 Proc.

Die Bestimmung des Gesammt-Stickstoffes ergab 1,12 Gramm,
wovon ab . . . . 0,336 „

für den Stickstoff des Salpeters, so dass also . . . . . . 0,784 Gramm organischer Stickstoff bleiben. Durch die Rechnung findet man, dass die Menge niedergeschlagener stickstoffhaltiger Bestandtheile nur 2,4 Proc. beträgt. Aus dem Vorhergehenden ziehen die Verff. folgende Schlüsse: 1. Die gewöhnlich angewandte Menge Kastanienextrakt kann in Bezug auf die Fällung der stickstoffhaltigen Bestandtheile nur eine schwache Reinigung hervorbringen. Um eine bemerkenswerthe Reinigung zu erzielen, müsste man wahrscheinlich bis über 15—20 Grm. Extrakt auf 1 Liter Saft geben. 2. Die Eisensalze können zur Erkennung des Gerbstoffüberschusses in dem Safte nicht dienen, und zwar wegen des Vorhandenseins von Gallussäure, die die Eisensalze färbt, ohne die stickstoffhaltigen Bestandtheile niederzuschlagen. Man muss eine klare Gerbstofflösung anwenden, welche in dem genügend gereinigten Saft nicht den geringsten Niederschlag hervorruft. 3. Der Gerbstoff schlägt

---

1) Die Anwendung des Bleiessigs in der Zuckerfabrikation ist nicht neu. J. Scoffren erzielte damit vor 30 Jahren schon gute Resultate. Vergl. Liebig und Kopp, Jahresbericht 1847/48 p. 1106; 1849 p. 704.

die stickstoffhaltigen Bestandtheile vollständiger nieder als der Bleiessig. 4. Die verschiedenartigen Behandlungen und Eindickungen, denen man den Saft unterzogen hat, verändern die Natur der stickstoffhaltigen Bestandtheile. 5. Die Reinigung der Melasse durch den Gerbstoff und Bleiessig ist für die Praxis ohne Bedeutung, wenn man nur die stickstoffhaltigen Bestandtheile in Betracht zieht. Der zum ersten und zweiten Produkt zugesetzte Gerbstoff kann, was das Gewicht des entfernten Stickstoffes anbelangt, fast gar keine Wirkung haben. 6. Die Bestimmung der stickstoffhaltigen Bestandtheile durch das Tannin kann nur annähernd sein, da das Asparagin nicht niedergeschlagen wird. In jedem Fall darf sie nicht auf Füllmasse, Melasse etc. angewendet werden. 7. Wenn man annimmt, dass der im Ueberschuss angewandte Gerbstoff die eiweissartigen Bestandtheile (Pflanzeneiweiss, Betaïn) vollständig entfernen kann, so würde die Bestimmung des Stickstoffes gestatten, die Menge des Asparagins annähernd zu finden. Wenn man also von dem ganzen Stickstoff einestheils den Stickstoff des Salpeters und anderntheils den in dem Gerbstoff-Niederschlag enthaltenen Stickstoff abzieht, so würde der Ueberschuss an Stickstoff, mit 4,7 multiplicirt, ungefähr das Asparagin ergeben. Verschiedene Zuckerfabrikanten haben indessen angegeben, dass das Kastanienextrakt gute Erfolge geliefert habe. Verff. sind der Meinung, dass diese Angabe eine richtige ist und begründet werden kann theils durch eine Fällung von Kalk, theils ein Schutz des krystallisirbaren Zuckers gegen die Gährung, welche sich stets im minderen oder stärkeren Grade am Ende der Arbeit einzustellen pflegt. Ueber den nämlichen Gegenstand (Tanninanwendung in der Zuckerfabrikation) äusserten sich Camichel und Henriot[1]) wie folgt: 1. Gegen das Ende der Campagne sahen Verff. sich in Folge von ungewöhnlichen Schwierigkeiten bei der Scheidung und beim Einkochen bewogen, die Anwendung von Gerbsäure zu versuchen. Dieselbe verringerte die Uebelstände um ein Bedeutendes. Bei der Scheidung bewirkte dieselbe die Bildung von dichten Niederschlägen in Folge deren die Arbeit bei den Filterpressen anstandslos vor sich ging; sie konnten einen ziemlich körnigen Zucker erzielen. 2. Sie fanden, dass ihre Füllmassen vom ersten und zweiten Sude, herrührend von Dicksäften, die mit Tannin versetzt waren, weit mehr Zucker geben, als ohne Tanninzusatz. Die mit Tanninextrakt versetzten Presssäfte gelangen ohne Veränderung zur Scheidung, welche vollkommener ist, als mit blossem Kalkzusatz; die geschiedenen Säfte sind sehr rein selbst bei Verarbeitung von stark alterirter Rübe, — was ohne Tanninzusatz nicht zu erreichen ist.

Ueber die Anwendung der Phosphorsäure in der Zuckerindustrie, welcher C. Scheibler[2]), Vibrans[3]), Gruber und

1) Camichel und Henriot, Journ. des fabric. de sucre 1877 p. 123; Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen 1877 II 2 p. 91.
2) Jahresbericht 1874 p. 674.
3) Jahresbericht 1876 p. 732.

Hulva[1]) das Wort redeten, hat auch H. Briem[2]) (in Grussbach) Versuche angestellt, ohne jedoch zu so günstigen Resultaten zu gelangen wie seine Vorgänger. Wer je mit Phosphorsäure gearbeitet, sagt der Verf. mit Recht, weiss, dass die Geldfrage dabei keine untergeordnete Rolle spielt und dass deshalb der erzielte Erfolg ein ziemlich hoher sein muss, um einen Gewinn bei den grossen Auslagen zu erzielen. In Verbindung mit dem dortigen Direktor der Zuckerfabrik, Teubel, machten beide gemeinschaftlich den angedeuteten Versuch in der verflossenen Campagne. Mit dem Versuche, die Phosphorsäure bei der Saturation zu verwenden, begannen sie in der besten Erwartung, kamen aber leider zu einem sehr ungünstigen Resultate. Der Versuch wurde zu einer Zeit angestellt, in welcher ganz normale, vollkommen reife Rüben zur Verarbeitung gelangten. Es solle, führt der Verf. fort, übrigens nicht bestritten werden, dass bei unreifen oder schon angefaulten Rüben vielleicht ein verhältnissmässig besseres Resultat erzielt worden wäre. Bei dem angestellten Versuche wurden alle Angaben auf das Pünktlichste eingehalten. Um den Effekt der Nichtzuckerentfernung in Zahlen genau berechnen zu können, stellte Verf. gleichzeitig Untersuchungen an mit dem schon verdünnten Safte, der direkt von der Presse in die Saturationskessel läuft. In den folgenden drei Tabellen sind die Resultate der ausgeführten Untersuchungen verzeichnet.

Tabelle I.

Untersuchungen des verdünnten Saftes von der Reibe.

Anzahl der Pressen	Balling	Zucker	Nichtzucker	Quotient	Asche des Saftes	Effekt, resp. Entfernung von 100 Nichtzucker in Proc.
2	6,8	5,02	1,78	73,7	0,389	
3	6,2	4,61	1,59	74,3	0,351	
2	7,0	5,35	1,65	76,4	0,389	
3	6,7	4,86	1,84	72,5	0,359	
5	6,9	5,11	1,79	74,0	0,369	
10	7,0	5,32	1,68	76,0	0,408	
2	7,3	5,70	1,60	78,0	0,400	
6	7,3	5,43	1,87	74,4	0,426	
3	6,7	4,92	1,78	73,4	0,333	
10	7,0	5,01	1,99	71,6	0,399	
10	6,4	4,69	1,71	73,2	0,350	
10	6,8	5,36	1,44	78,8	0,378	
10	7,2	5,46	1,74	75,8	0,427	
78	6,9	5,14	1,76	74,5	0,388	

(Auf 100 Proc. Zucker kommen 34,24 Proc. Nichtzucker.)

1) Jahresbericht 1876 p. 731 und 733.

2) H. Briem, Organ des Central-Vereins für Rübenzuckerindustrie in der Oesterreichisch-Ungar. Monarchie, redigirt von Otto Kohlrausch 1877 Nr. 1 p. 36.

Tabelle II.

Untersuchung des Scheidesaftes ohne Phosphorsäure-Zusatz.

Anzahl der Kessel	Balling	Zucker	Nicht-zucker	Quotient	Asche des Saftes	Effekt, resp. Entfernung von 100 Nichtzucker in Proc.
60	5,6	4,59	1,01	81,9	0,313	
18	5,5	4,11	1,39	74,7	0,337	
14	5,5	4,41	1,09	80,2	0,200	
9	5,2	4,08	1,12	78,4	0,225	
6	5,4	4,44	0,96	82,2	0,244	
9	5,5	4,59	0,91	83,4	0,290	
19	5,5	4,40	1,10	80,0	0,255	
8	5,5	4,20	1,30	76,3	0,313	
30	5,6	4,20	1,40	75,0	0,293	
17	5,6	4,61	0,99	82,3	0,283	
10	5,8	4,99	0,81	86,0	0,215	
200	5,5	4,42	1,08	80,3	0,269	28,6

(Auf 100 Proc. Zucker kommen 24,44 Proc. Nichtzucker.)

Tabelle III.

Untersuchung des Scheidesaftes mit Phosphorsäure-Zusatz.

Anzahl der Kessel	Balling	Zucker	Nicht-zucker	Quotient	Asche des Saftes	Effekt, resp. Entfernung von 100 Nichtzucker in Proc.
14	5,5	4,23	1,27	77,0	0,342	
12	5,5	4,24	1,26	77,1	0,391	
10	5,7	4,59	1,11	80,5	0,332	
49	5,6	4,54	1,06	81,0	0,293	
15	5,4	4,21	1,19	77,9	0,265	
31	5,5	4,54	0,96	82,6	0,284	
10	5,9	5,27	0,63	89,3	0,255	
39	5,7	4,56	1,14	80,0	0,322	
180	5,6	4,52	1,08	80,7	0,310	30,2

(Auf 100 Proc. Zucker kommen 23,89 Proc. Nichtzucker.)

Aus den vorstehenden Zahlen kann nun leicht der erzielte Nutzen berechnet werden, wenn noch hinzugefügt wird, dass die angewandte Phosphorsäure auf 180 Saturationskessel 60 fl. gekostet hat und die ganze erzielte Mehrausbeute resp. Entfernung an Nichtzucker war den 60 fl. Phosphorsäure entgegen 1,5 Ctr. Nichtzucker. Nimmt man 1,5 Ctr. gewonnenen Rohzucker an, so fehlen immer noch einige Gulden zur Deckung der Auslagen. Mehr und besseres Resultat erwartet Verf. bei Verwendung der Phosphorsäure bei den Nachprodukten.

Ueber das Einkochen von Säften und Syrupen unter Zusatz von Säure theilt J. V. Divis[1]) seine Erfahrungen mit. Durch zahlreiche Beobachtungen sei festgestellt, dass die Füllmasse unter gewissen Umständen zähflüssig wird, der Syrup nur schwierig vom Korn sich trennt und aus dem ablaufenden Syrup nach dem Einkochen der Zucker erst nach langer Zeit und selbst dann nur spärlich auskrystallisirt. Beim Centrifugiren solcher Produkte treten neue Schwierigkeiten auf; der Syrup ist schwierig („lang") und muss mit einer ziemlichen Wassermenge verdünnt werden, wenn er beim Schleudern überhaupt Korn abgeben soll. Der aufmerksame Manipulant erkennt schon im Vacuum die ersten Zeichen solcher Uebelstände. Die Füllmasse kocht hart, kornt langsam und wärmt sich schlecht an. Die Ursache davon sind zumeist Alkalien oder ihre kohlensauren Salze und es ist die Aufgabe des sauren Kochens[2]) den Ueberschuss dieser melassebildenden Nichtzuckerstoffe zu neutralisiren. Zu dem Zwecke wird aus einem hölzernen Bottich in das Vacuum verdünnte Säure eingezogen, und zwar entweder *schweflige Säure*, *Schwefelsäure*, *Salzsäure* oder *Phosphorsäure*.

Die schweflige Säure wirkt ähnlich wie die Schwefelsäure und obzwar mit der ersteren in vielen Zuckerfabriken befriedigende Resultate erzielt wurden, so wurde doch allgemein von ihrer Anwendung abgelassen. Die Schwefelsäure hat den Nachtheil, dass sie die Entstehung von Gyps bedingt, der die Dampfschlangen des Apparates mit einer zwar dünnen, jedoch die Wärme schlecht leitenden Schicht überzieht. Ausserdem wurde die Beobachtung gemacht, dass selbst bei der grössten Vorsicht beim Kochen, die Füllmasse oder der Syrup nach Karamel riecht. Der geschleuderte Zucker erscheint dann stark braun gefärbt. Die verhältnissmässig billigste Salzsäure liefert gute Resultate, zerfrisst jedoch sehr schnell die Eisenbestandtheile des Vacuums und der Uebersteiger. Allgemein am besten bewährte sich die Phosphorsäure, die allerdings verhältnissmässig am theuersten zu stehen kommt. Nicht ohne Interesse ist die Wirkung der Salpetersäure. In dem Rohzucker, der aus einer mit Salpetersäure behandelten Füllmasse auskrystallisirte, liessen sich mit einer Lupe zahlreiche Salpeterkrystalle unterscheiden. Ausserdem greift die Salpetersäure die Wände des Vaccuum derart an, dass man sie schon aus dem Grunde nicht anwenden darf. Verf. bekennt, dass er die ersten Berichte über das saure Kochen mit Misstrauen aufnahm, welches in der Folge durch zahlreiche misslungene Versuche nur neue Nahrung erhielt. Es wurde gesagt, dass in Folge des starken Schäumens der Syrupe das Kochen äusserst unsicher wird, indem ein Uebersteigen in die Pumpe und selbst bis in den Kanal eintritt. Andererseits wurde behauptet dass sie keinen Unter-

---

1) J. V. Divis, Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen 1877 II Nr. 1 p. 13.

2) Jahresbericht 1874 p. 680; 1876 p. 734.

schied zwischen sauer und auf gewöhnliche Art eingekochten Syrupen wahrnehmen könnten. So viel konnte indessen aus allen Mittheilungen entnommen werden, dass das saure Kochen eine Reihe von Vorsichtsmaassregeln erfordert.

Die Wirkung der verschiedenen Säuren besteht darin, dass die kohlensauren Salze des Kalkes und der Alkalien, sowie deren organische Verbindungen zerlegt werden. Da der schwefelsaure und phosphorsaure Kalk unlöslich sind, so hindern dieselben den gelösten Zucker nicht an der Krystallisation; da ferner die frei gewordenen flüchtigen organischen Säuren zugleich mit der Kohlensäure beim Kochen mit dem verdampfenden Wasser sich verflüchtigen, wird die Menge der Melassebildner vermindert. Daraus folgt, dass der Quotient der Syrupe um ein Bedeutendes aufgebessert wird. Die Menge der anzuwendenden Säure richtet sich nach der Alkalinität des Saftes oder Syrupes. In zwei Fällen wurden 0,1—0,2 Proc. Säure genommen und gefunden, dass die Wirkung nicht gleich ist, indem mitunter der Erfolg gleich null war. Selbstverständlich darf diese Menge nicht rasch zugegeben werden, da sonst die Füllmasse im Vaccuum sauer werden würde; bei langsamem Zuziehen der bis auf 2—3° B. verdünnten Säure und beim Einkochen unter möglichst niedrigem Druck und Temperatur ist kein Unfall zu befürchten. Von grossem Gewicht ist der Umstand, dass die Säure zugezogen wird, so lange der Syrup nicht zu dickflüssig ist, und zwar muss die ganze Säuremenge in $^3/_4$ der zum Einkochen nöthigen Zeit aufgebraucht sein. Wird das Zugeben der Säure kontinuirlich bis zum Schluss des Kochens vorgenommen, so wird ein Theil nicht neutralisirt und wirkt schädlich. Ein solcher Fall trat bei dem Verf. bei zwei Reservoirs mit dem fünften Produkte ein. Am fünften Tage nach dem Einkochen zeigten sich Blasen und am zehnten Tage befand sich die ganze Oberfläche des Reservoirs in mässiger Gährung. Die Schlammdecke nahm jedoch bald ab und die Gährung beschränkte sich blos auf die oberste mit der Luft in Berührung gestandene Schicht. Beide Reservoirs waren nach zwei Monaten vollkommen reif, haben eine bedeutende Menge Zucker abgesetzt und der darüber stehende Syrup ist ganz dünn und kurz. Das Zugeben von Phosphorsäure zu Syrupen kann, nach der Meinung des Verf.'s, bis zur vollständigen Neutralisation getrieben werden, ohne dass bei genügender Vorsicht eine schädliche Veränderung konstatirt werden könnte. Bei Versuchen *in praxi* ist es nicht nothwendig, auf die chemische Analyse der Syrupe Rücksicht zu nehmen, man kann nach der mit der Spindel ermittelten Dichte der Phosphorsäure vorgehen, bei 10—12° B. bis 2 Proc. dem Gewichte nach. Verf. hat in der abgelaufenen Campagne vergleichende Versuche mit verschiedenen Reinigungsmethoden der Syrupe durchgeführt. Manche wurden filtrirt, manche saturirt, andere sauer und wieder andere auf gewöhnliche Weise eingekocht. Der Unterschied ist auffallend: am meisten Zucker halten die filtrirten Syrupe zurück, am wenigsten jene, die keine Reinigung erfahren haben. Die sauer eingekochten sind

reicher an Korn als die saturirten. Die von dem Verf. benutzte Säure ist böhmische (rauchende) Schwefelsäure aus Lukavic bei Chrudim. Mit Phosphorsäure machte der Verf. im Laufe der Campagne nur zwei Versuche, als in Folge starker Alkalinität der Säfte hartes Kochen eintrat. Das Resultat war kein besonders günstiges. Verf. hatte auch Gelegenheit, das Margueritte'sche Verfahren[1]) beim Kochen auf Pilé verfolgen zu können und kann konstatiren, dass die Resultate sehr zufriedenstellend waren. Bei feiner Melissearbeit ist die Anwendung weder von Phosphorsäure noch Schwefelsäure anzuempfehlen, weil die gebildeten unlöslichen Salze (Calciumphosphat und -sulfat) beim Decken des Zuckers hinderlich sind.

J. F. Plicque[2]) empfiehlt ein neues Scheideverfahren mittelst Barium-Aluminat. Letztere Verbindung ist leicht löslich, und die Scheidung damit in der Kälte ausführbar. Man vermeidet die bei Anwendung von Kalk nöthige Erhöhung der Temperatur und die Anwendung von Spodium sei, nachdem die Entfärbung eine vollkommene, ganz überflüssig. Bereits im Jahre 1861 nahm Jacquemart[3]) (Alaunfabrikant in Paris), ein Patent auf die Anwendung von Barium-Aluminat; dasselbe wurde jedoch nicht ausgenützt, nachdem das Salz kaum in Laboratorien, geschweige denn in der Industrie bekannt war. Im Jahre 1862 berichtete Gaudin[4]) zum ersten Male über die leichte Löslichkeit dieser Verbindung. Er stellte sie dar durch Erhitzen von Chlorbarium und Thonerde in einem Strome von überhitztem Wasserdampf bis zur Rothglut. Später im Jahre 1865 stellte H. Deville Barium-Aluminat aus Bauxit dar. Barium-Aluminat, dessen Formel Al_2O_3,BaO ist, kann erhalten werden durch Erhitzen eines Gemenges von Thonerde und kohlensaurem Baryt oder Thonerde und Barythydrat zur Rothglut[5]). Das chemisch reine Salz löst sich in 10 Theilen Wasser auf. Die Lösung zersetzt sich in kohlensäurehaltiger Luft unter Abscheidung von kohlensaurem Baryt und Thonerdehydrat. Der Vorgang bei der Scheidung der Säfte in folgender: Eine wässrige Lösung von Barium-Aluminat von in voraus berechneter Concentration wird dem rohen Rübensafte in der Kälte beigegeben. Es entsteht sofort in reichlicher Menge ein flockiger Niederschlag. Dieser besteht aus: 1. Thonerdehydrat, welches bei seiner Abscheidung die Farbstoffe, vielleicht auch andere organische Verbindungen mit sich reisst. 2. Schwefelsaurem, phosphorsaurem, kohlensaurem und oxalsaurem Baryt. 3. Pektinsaurem Baryt und anderen unlöslichen organischen Barytsalzen. Die kleine Menge an löslichen organischen Barytsalzen wird mit dem über-

1) Vergl. Jahresbericht 1874 p. 680; 1876 p. 734.

2) J. F. Plicque, Journ. des fabric. de sucre 1877 p. 171; Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen 1877 II 1 p. 82.

3) Jahresbericht 1862 p. 302.

4) Jahresbericht 1862 p. 290; 1865 p. 332.

5) Ein anders zusammengesetztes Barium-Aluminat erhält man nach Löwig's Patent. Vergl. d. Jahresbericht p. 412.

schüssig zugesetzten Barium-Aluminat durch schwefelsaure Thonerde oder phosphorsaures Ammoniak entfernt. Direkte Versuche haben den Verf. überzeugt, dass das Barium-Aluminat keine mit dem Zucker löslichen Barytsaccharate eingeht. Bei einer Temperatur von 80° C. lässt sich die Scheidung mit geringeren Mengen an Barium-Aluminat (7—800 Grm. per Hektl. Saft) vollbringen, es treten jedoch hiebei die Nachtheile des Kalkverfahrens auf, indem die in Freiheit gesetzten Alkalien die gefällten organischen Verbindungen theilweise wieder auflösen. Versuche, welche mit Saft von gesunden 9—12 Proc. Zucker haltenden Rüben gemacht wurden, hatten gleich guten Erfolg mit solchen, die mit Saft von nur 4—5 Proc. Rohrzucker und eine ziemliche Menge unkrystallisirbaren Zucker haltenden Rüben gemacht wurden. Nach Entfernung der in Lösung gebliebenen Barytsalze mit phosphorsaurem Ammoniak oder besser mit saurem Thonerdesulfat soll nach der Angabe des Verf.'s keine Spur von Baryt in den Säften nachzuweisen sein. Der Saft sei so rein, dass er ohne Weiteres eingekocht werden könne. Bei der Beurtheilung des vorstehenden Verfahrens ist nicht ausser Acht zu lassen, dass die vom Verf. angestellten Versuche lediglich Laboratoriumversuche sind. —

Trotz allen Misserfolgen, welche die Versuche der Substituirung des Kalkes in der Scheidung des Zuckersaftes durch Magnesia begleiteten, empfehlen C. Bernard und L. Ehrmann[1]) das Verfahren für Zuckerrohrsaft von Neuem, und behaupten, bei Anwendung von 3—5 Grm. Magnesia pro Liter Saft gute Resultate erlangt zu haben. Die Magnesia wurde als gebrannte Magnesia, als Hydrat, als Carbonat und als Phosphat angewendet. Der geschiedene Saft lässt sich mit Leichtigkeit filtriren und die Qualität des Zuckers lasse nichts zu wünschen übrig. Der Hauptvortheil der Magnesia liege darin, dass sie keine Verbindung mit dem Zucker eingeht, einem Ueberschuss nicht nachtheilig ist, und eine Saturation, sowie Filtration über Knochenkohle überflüssig erscheint, indem die gesammte Menge der überschüssig angewendeten Magnesia mit der bei der Scheidung in Wirkung getretenen im Scheideschlamm zurückgehalten wird.

H. Pellet[2]) bestreitet die absolute Unlöslichkeit der Magnesia in Zuckerlösungen und zeigt durch die Resultate einer Reihe von Versuchen dass

eine	5proc.	Zuckerlösung	0,005	Grm.	MgO	auflöst
"	10 "	"	0,007	"	"	"
"	15 "	"	0,013	"	"	"
"	20 "	"	0,015	"	"	"
"	30 "	"	0,023	"	"	"

1) C. Bernard und L. Ehrmann, Compt. rend. LXXXIII p. 1239; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 93; Dingl. Journ. CCXXIV p. 460; Journ. des fabric. de sucre 1877 Nr. 1; Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen 1877 Nr. 4 p. 225; Organ des Central-Vereins für Rübenzuckerindustrie in der Oesterreichisch-Ungar. Monarchie, redigirt von Otto Kohlrausch 1877 Nr. 3 p. 191.

2) H. Pellet, Journ. des fabric. de sucre 1877 Nr. 2.

Aus später ausgeführten Versuchen über die Löslichkeit der Magnesia in reiner Zuckerlösung bei verschiedenen Temperaturen und neben Kalk zieht er folgende Schlüsse: 1. Die Magnesia ist in der Kälte, selbst in concentrirten Zuckerlösungen, wenig löslich. 2. Die Löslichkeit nimmt zu: *a*) mit der Länge der Zeit, während welcher der Kontakt andauert; *b*) mit Erhöhung der Temperatur; *c*) bei Gegenwart einer gewissen Menge Kalk. 3. Dass die in der Zuckerlösung selbst gebildete Magnesia löslicher ist als gefällte. 4. Dass Kalk und Magnesia (aus dem Kalkstein) enthaltende Zuckerlösung nach der Saturation keine Spur von Kalk enthalten, wol aber die filtrirte Flüssigkeit merkliche Mengen an Magnesia und Kohlensäure. Ein Theil der kohlensauren Magnesia schlägt sich während der Verdampfung in Form eines den Gang der Apparate beeinträchtigenden Schlammes nieder (was durch Zugabe einer kleinen Menge Salzsäure theilweise hintangehalten werden kann). Daraus folgt die Nothwendigkeit einer genauen Prüfung der Kalksteine auf einen etwaigen Magnesiagehalt. Dieselbe kann in folgender Weise durchgeführt werden: Man verwandelt durch Glühen von circa 5 Grm. Kalkstein, das Calcium- und Magnesiumcarbonat in Aetzkalk und Magnesia. Diese behandelt man nach Bernard und Ehrmann mit einer Zuckerlösung, wodurch der Kalk gelöst wird. Der Rückstand wird behufs Abscheidung der Kieselsäure mit verdünnter Salzsäure behandelt und aus dem Filtrat die Magnesia mit phosphorsaurem Natron auf bekannte Weise gefällt. Ist die im Kalkstein enthaltene Magnesiamenge gering, so ist der analytische Gang (Fällen mit Ammonoxalat) einzuhalten. Magnesiahaltige Säfte lassen sich von der Magnesia durch Ammonphosphat befreien[1]).

F. Nowak[2]) beschreibt ein neues Filtrations- und Kochverfahren, welches sich von dem bisherigen dadurch unterscheidet, dass der ganze Procentsatz Spodium per Centner Rübe nicht auf zweimal, wie bis jetzt dem Dünn- und Dicksaft, sondern speciell dem Dünnsaft allein gegeben wird. Ferner wird bei der Filtrationsbatterie ein Heizapparat oder Calorisator auf die Art wie bei einer Diffusionsbatterie eingeschaltet, um bei einer Filtration über zwei Filter den Saft auf dem Wege vom ersten Filter zum zweiten siedend machen zu können. Die Filtration erfolgt also über beide Filter bei einer Siedetemperatur. Die so doppelt filtrirten Dünnsäfte können sofort in den Verdampfapparaten, welche eigens dazu montirt sein müssen, bis zur Füllmasse verkocht werden. Nugues und Potez[3]) nahmen in Frankreich ein Patent auf Verbesserungen in der Kalkscheidung

1) Die *Anwendung der Magnesia* zur Scheidung des Zuckersaftes ist zum ersten Male von L. Kessler (Jahresbericht 1863 p. 454) vorgeschlagen worden.

2) F. Nowak, Organ des Central-Vereins für Rübenzuckerindustrie in der Oesterreichisch-Ungar. Monarchie, redigirt von Otto Kohlrausch 1877 Nr. 5 p. 356.

3) Nugues und Potez, Bullet. de la soc. chim. 1876 XXV Nr. 9 p. 430.

des Zuckersaftes, die den Process der Scheidung zu einem continuirlichen machen. Zur Vollendung der Läuterung setzen die Patentträger dem Safte zuletzt Natriumphosphat oder Ammonnatriumphosphat zu, so dass sich in Natronsalzen lösliche Calciumverbindungen bilden (? d. Red.) F. Knapp[1]) lieferte eine Zusammenstellung des Reinigungseffektes der verschiedenen Saftmanipulationen in Bezug auf Mineralsalze.

H. Bodenbender und M. Pauly[2]) (in Wasserleben) suchten die in der Melasse vorkommende Säure zu isoliren, wobei sie zu dem Resultate gelangten, dass die bereits von C. Scheibler (1869) in der Melasse nachgewiesene und mit der Asparaginsäure homologe Säure Glutaminsäure sei.

Gewinnung des Zuckers aus der Melasse nach dem Elutionsverfahren von Scheibler-Seyfferth. Die Darstellung des Rohrzuckers aus der Melasse und die Abscheidung der die Krystallisation des Zuckers hemmenden Mineralsalze und sonstigen Substanzen ist seit 30—40 Jahren Gegenstand zahlreicher Vorschläge gewesen, doch nur wenigen davon gelang es, sich Beachtung, einer geringern Anzahl noch, sich Eingang zu verschaffen. Die hauptsächlichsten dieser Vorschläge lassen sich auf folgende *drei* Principien zurückführen:

1) Herstellung einer unlöslichen Verbindung des Rohrzuckers mit Aetzbaryt[3]) (oder Aetzstrontian)[4]) und Auswaschen der fremden Körper mit baryt- (oder strontianhaltigem) Wasser;

2) Anwendung der Osmose (von Dubrunfaut)[5]), d. h. die durch Dialyse bewirkte Abscheidung eines grossen Theils der Salze aus der verdünnten Melasse mit Hülfe von Pergamentpapier;

3) durch Verbinden des Zuckers mit Kalkhydrat und Auswaschen der Salze mittelst Wasser.

Die *erste* von Dubrunfaut (Strontian-Anwendung von Stammer) angegebene Methode gibt zwar eine genügend vollständige Abscheidung des Zuckerbaryts und entsprechenden Ertrag an krystallisirtem Zucker; da aber die in hoher Concentration zur Anwendung kommende Schwefelbariumlösung schwierig und kostspielig herzustellen ist, und nur die Hälfte des Bariums mit dem Zucker in Verbindung geht, ist das in seiner Ausführung widerwärtige Verfahren überhaupt nur in einer einzigen Fabrik zu langjähriger Anwendung gelangt (Courrières bei Lille) und aufgegeben worden, als die neue französische Zuckersteuer-Gesetzgebung den Reingewinn aus dieser mühevollen Arbeit schmälerte.

---

1) F. Knapp, Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen 1877 4. Heft p. 213.

2) H. Bodenbender und M. Pauly, Organ des Central-Vereins für Rübenzuckerindustrie in der Oesterreichisch-Ungar. Monarchie, redigirt von Otto Kohlrausch 1877 Oktober p. 766.

3) Vergl. Jahresbericht 1863 p. 452.

4) Jahresbericht 1868 p. 451.

5) Vergl. Jahresbericht 1866 p. 492; 1869 p. 417; 1870 p. 410.

Die Resultate der Dialyse der Melasse sind ungenügend, da vermittelst derselben die die Krystallisation hindernden Substanzen nur in geringem Maasse abgeschieden werden, und die nothwendig beträchtliche Verdünnung einen Aufwand an Brennmaterial erfordert, der durch den Zuckergewinn kaum gedeckt wird. Eine annähernd so vollständige Abscheidung des krystallisirbaren Zuckers, wie solche bei dem Barytverfahren möglich ist, wird hierdurch nicht erzielt.

Ebensowenig gibt das Auswaschen des durch Einwirkung von Kalkhydrat auf Melasse erzeugten Melassekalks mit Wasser eine auch nur annähernd vollständige Trennung des Zuckers von den nicht krystallisirenden Körpern, da die herzustellende Verbindung von drei Theilen Kalk auf einen Theil Zucker fast in gleichem Verhältniss in das Wasser übergeht, als die dem Zucker in der Melasse beigemengten organischen Kaliverbindungen, so dass auf der einen Seite weder genügend gereinigter Zuckerkalk, noch auf der anderen eine von Zucker entsprechend befreite Salzlösung erzielt wird, um dem Verfahren irgend welchen wirthschaftlichen Werth beizulegen. C. Scheibler zeigte, dass aus Melasse erzeugter dreibasischer Zuckerkalk von den beigemengten Nichtzuckerstoffen der Melasse mittelst verdünnten Alkohols so vollständig getrennt werden kann, dass einerseits genügend gereinigter Zuckerkalk entsteht, der sowohl direkt auf krystallisirten Zucker verarbeitet werden kann, oder der an Stelle des Scheidekalks auch zum Scheiden des Rübensaftes in der Rübenzuckerfabrikation verwendbar ist, wobei die Gewinnung des Zuckers aus diesem Zuckerkalk ohne jede Vermehrung der Kosten der Rübenzuckerfabrikation erzielt wird, während andererseits die ausgewaschenen, an Kalisalzen und Stickstoff reichen Laugen einen werthvollen Dünger geben. Die durch die Zuckerkalkdarstellung vervollkommnete Rübenzucker-Industrie wird der Landwirthschaft nur noch den aus Kohlensäure und Wasser der Luft gebildeten Zucker entziehen, und alle Aschen- und Stickstoff-Bestandtheile dem Felde als Dünger zurückführen, und somit die bisher fehlende Möglichkeit eines dauernden Bestehens erhalten. Als daher C. Scheibler im Frühjahr 1865 sein Verfahren, die Elution, einer vom Vorstande des Rübenzucker-Industrie-Vereins gewählten Kommission erfahrener und gelehrter Sachverständigen vorlegte, lautete das Urtheil wie folgt:

„Die Prinzipien, auf welche sich das Verfahren gründet, sind unzweifelhaft richtig. Das Verfahren ist in seiner Totalität neu und eigenthümlich [1]. Das Verfahren ist nach jedem Maassstabe ausführbar und sicher gewinnbringend. Es lässt den Gehalt des Rübensaftes an Zucker bis auf einen verhältnissmässig äusserst kleinen Antheil in krystallisirtem Zustande gewinnen, so dass keine Melasse resultirt, sondern am Ende der Campagne nur Zucker in Krystallen, und der Nichtzucker der jetzigen Melasse in einer zum Düngen unmittelbar

1) Vergl. das Verfahren von Nogues, Denimal und Billet, Jahresbericht 1863 p. 452! D. Redakt.

geeigneten Lösung. Es ist anwendbar zur Gewinnung des krystallisirbaren Zuckers aus der Melasse.

Zuckerfabrik Bahrendorf, den 8. März 1865.

Otto, Professor der Chemie.

Zimmermann. (Salzmünde.) R. Treutler. (Neuhof.) J. Köhne. (Kl. Ottersleben.)"

Nach C. Scheibler's Angaben wurden 1865 in Bredow und Bahrendorf Fabriken für Darstellung von Zuckerkalk aus Melasse eingerichtet; der Betrieb derselben musste jedoch eingestellt werden, da es C. Scheibler nicht gelang, die Mischung von Kalkhydrat und Melasse im Grossen in genügender Weise zu trocknen, um die trockene gepulverte Zuckerkalkmasse in die zum vollständigen Auswaschen erforderliche Berührung mit verdünntem Alkohol zu bringen.

Die Elutionsfabriken in Bahrendorf und Bredow stellten schon in demselben Jahre den Betrieb ein, und das Verfahren blieb ohne weitere Ausbildung, bis Ostern 1872 A. Seyfferth (in Braunschweig) die Beobachtung machte, dass durch Mischung von fein gepulvertem gebranntem Kalk mit concentrirter Melasse (43° B.) (3 bis 4 Molek. Kalk für jedes Molek. Zucker) Melassekalk erhalten wird, von derselben Zusammensetzung, wie durch Einwirkung von Kalkhydrat auf Melasse. Da aber durch die Reaktionswärme des sich mit Wasser verbindenden Kalks nicht nur das erhaltene Präparat vollständig getrocknet, sondern auch durch die sich in der Masse entwickelnden Wasserdampfblasen ein äusserst poröser Zustand der Masse hervorgerufen wird, ist die Elution derselben mit der Porosität und der Durchdringbarkeit durch Spiritus ausserordentlich erleichtert, um so mehr, als die Struktur der porösen Masse während der Elution mit alkoholischen Lösungen zum grössten Theil erhalten bleibt. — Zur Elution des nach Angabe Scheibler's hergestellten getrockneten und gepulverten Melassekalks wurden Kästen mit Siebböden in die „Eluteure" eingelegt, um das gleichmässige Fliessen der Flüssigkeit durch die gepulverte Masse zu ermöglichen; jetzt sind Extraktionsgefässe („Eluteure") einfacher Construktion benutzbar. Seyfferth prüfte im Jahre 1872 die Herstellung und Verarbeitung poröser Melassekalke aus Melassen des verschiedensten Ursprungs und fand, dass 57 Melassen die entsprechende Reaktion und Melassekalk gaben, der bei der Elution reinen Zuckerkalk lieferte, während zwei viel Invertzucker haltende Melassen einen dichten, stark braun gefärbten Melassekalk lieferten, der nur schwierig mit Alkohol gereinigt werden konnte. Ausserdem ermittelte Seyfferth die mechanische Methode, um auf Kollergängen die Mischung von Kalkpulver und Melasse zur Darstellung poröser elutionsfähiger Melassekalke in grossem Maassstab vorzunehmen und nach entsprechender Zerkleinerung in passenden Gefässen auszulaugen. Die Ermittelungen machten die Darstellung von Zuckerkalk durch Auswaschen des porösen Melassekalks mit verdünntem Alkohol zu einer für die Rübenzucker-Industrie möglichen Ausnutzung der Melassen, denn die Construktion von Auslauge-Apparaten, in welchen geringer Verlust der auslaugenden Flüssigkeit eintritt, war aus

anderen chemischen Industrien (Oelextraktion mit Schwefelkohlenstoff) bekannt.

Acht Zuckerfabrikanten beantragten im Frühjahr 1873, dass der Verein für Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches in einer Versuchsanstalt dieses Verfahren in solchem Maassstab prüfen lasse, um mit dem erzeugten Zuckerkalk an Stelle der Kalkmilch in Rübenzuckerfabriken Saftscheidungen auszuführen, wurden jedoch vom Vorstande ablehnend beschieden. Darauf beschlossen dieselben im December 1873, aus eigenen Mitteln, auf gemeinschaftliche Rechnung eine solche Versuchsstation in Braunschweig zu begründen, die vom August 1874 bis Februar 1875 fortdauernd gearbeitet hat, und folgende positive Resultate ergab:

1) Die Darstellung des porösen Melassekalks ist im Grossen einfach, sicher und leicht durchführbar.
2) Die Entfernung der Nichtzuckerstoffe aus dem Melassekalk mittelst 35° Spiritus ist sehr vollständig; der Zuckerverlust, welcher mit den aufgelösten Nichtzuckerstoffen in die Lauge geht, ist gering.
3) Die Elution des Melassekalks gelingt regelmässig und gleichmässig. Es entsteht ein zum Scheiden von Zuckersäften vollständig verwendbarer Zuckerkalk, der bis zu 92 Proc. des in dem Melassekalk enthaltenen Zuckers in einer Zuckermasse gibt, welche 85 Proc. Zucker (kalkfrei berechnet) enthält.
4) Die Versuche im Grossen zeigen, wie der Zuckerkalk ohne Weiteres Verwendung zum Scheiden finden kann.
5) In neuester Zeit ist es (nach einer gefälligen Mittheilung von Dr. H. Grüneberg) gelungen, den mit Alkohol ausgewaschenen Melassekalk direkt zu saturiren und Füllmasse herzustellen.

Eine Elutionsanlage, die gestattet, die Melasse von einer täglichen Rübenverarbeitung von 4000 bis 4500 Centner, bei einer Ausbeute von 4 Proc. Melasse = 160 bis 180 Centner zu verarbeiten, beläuft sich inclusive Anlage für Spiritus auf rund 100,000 Mark. Bei 600,000 Centner Rübenverarbeitung pro Campagne werden 24,000 Centner Melasse gewonnen. 200,000 Mark zu 5 Proc. Zinsen und 6 Proc. Amortisation = 22,000 Mark oder pro Centner Melasse 0,90 Mark. Der Verlust an Spiritus beziffert sich pro Ctr. Melasse auf 0,40 Mark, Löhne, Reparaturen, Dampf etc. auf ebenfalls 0,40 Mark, somit betragen die sämmtlichen Unkosten pro Centner Melasse 1,70 Mark. Es wurden 90 Proc. des Zuckers der Melasse = 45 Proc. der Melasse selbst — wenn diese 50 Proc. Zucker enthielt — in Form einer Füllmasse gewonnen, die 65 bis 66 Proc. I. Produkt von 97 Proc. ergab, die man somit der besten Füllmasse zur Seite stellen kann. Das gewonnene II. Produkt betrug 16 bis 22 Pfund von 93 bis 93,5 Proc. Polarisation per Kubikfuss Füllmasse vom Syrup des I. Produktes. An Farbe, Korn und Reinheit lassen die Zucker nichts zu wünschen übrig.

Es ergibt sich demgemäss die folgende Rechnung:

100 Pfund Melasse liefern 45 Pfund Zucker zu 24 Mark für 100 Pfund somit 45 Pfund = ...	10,80 Mark
Der Düngerwerth der Lauge beziffert sich per Centner Melasse auf	2,00 „
	12,80 Mark
Dafür ab für Unkosten	1,70 „
	11,10 Mark

Somit wird der Centner Melasse mit 11,10 Mark verwerthet. Setzt man davon ab den heutigen Werth der Melasse mit 3,10 Mark, so verbleibt ein Ueberschuss von 8 Mark oder bei 24,000 Centner Melasse-Verarbeitung = 192,000 Mark = 96 Proc. des Anlagekapitals. Es ist in obiger Rechnung kein Verlust an Zucker nach der Verarbeitung des Zuckerkalks mehr angenommen, da in Wirklichkeit nicht 90, sondern 93 Proc. des Zuckers der Melasse gewonnen werden.

Die vorstehenden Zahlen beweisen die grossen Vortheile, welche das Verfahren bietet. Selbst wenn die Verzinsung des Anlagekapitals nur 55 Proc. betragen würde, so wäre der Nutzen noch ein sehr grosser. Eine Anlage wie die obenbezeichnete erheischt 800 Quadratmeter Flächenraum. Die Gesellschaft Bodenbender und Co. beansprucht von jeder Fabrik, welche das Verfahren erwerben will, für jede auf Zucker verarbeiteten 100 Centner Rüben 2 Mark, und zwar während fünf Jahren, zahlbar an jedem 1. April nach der abgelaufenen Campagne. Fabriken, welche aus nicht selbst verarbeiteten Rüben erzeugte Melasse oder Syrupe auf Zuckerkalk verarbeiten, zahlen für jeden Centner Melasse oder Syrup 50 Pfg. Eine Verpflichtung durch Revers-Unterschrift wird trotz dem Patente beansprucht, ebenso die strengste Geheimhaltung. —

Ueber das Elutionsverfahren liegen ferner die von Bodenbender[1]) in der Zuckerfabrik zu Wasserleben im Jahre 1876/77 erzielten vorzüglichen Resultate vor. Aus 17,800 Ctr. Melasse wurden 10,102 Ctr. Füllmasse mit 82,6 Proc. Zucker gewonnen, entsprechend 2,35 Proc. der Rüben. Der Zuckerverlust betrug 12 Proc. des Zuckers der Melasse, und zwar sind hierbei die Fabrikationsverluste durch Filtration und Schlamm eingerechnet. Aus den Rüben, welche 10,58 Proc. Zucker enthielten, wurden 11,27 Proc. Füllmasse erzielt, in Summe somit 13,62 Proc. An erstem Produkt aus der Füllmasse der Rüben wurden 7,04, aus der Füllmasse der Melasse 1,46 Proc. gewonnen, in Summa somit 8,5 Proc. mit einer Polarisation von 96,4 Proc. Die Nachprodukte ergeben circa 1,35 Proc., drittes Produkt ist hierbei mit 0,25 Proc. angenommen, genauer lässt sich diese letztere Zahl augenblicklich nicht angeben, da dieses Produkt noch nicht vollständig angebracht ist. Es resultiren somit an erstem, zweiten und dritten Produkt 9,85 Proc.

---

1) Bodenbender, Organ des Central-Vereins für Rübenzuckerindustrie in der Oesterreichisch-Ungar. Monarchie, redigirt von Otto Kohlrausch 1877 Nr. 8 p. 547.

Die Zusammensetzung des Zuckerkalkes, welcher wiederholt von Frühling und Schulz in Braunschweig untersucht wurde, ist folgende:

	in 100 Theilen
Zucker . .	18,47 Proc.
Aetzalk . .	11,54 „
Salze . .	1,23 „

Das Gewicht des flüssigen Zuckerkalkes, wie derselbe in der Elution gewonnen wird, beträgt 13 Proc. vom Gewicht der Rüben. An Düngerlauge restirten 10,4 Proc. der Rüben mit einer durchschnittlichen Concentration von 9° Brix. Die Zusammensetzung dieser Lauge ist:

	in 100 Theilen Trockensubstanz	
Zucker	22,2 Proc.	
Organischer Nichtzucker mit	47,8 „	(4,4 Proc. Stickstoff)
Kali, an organische Säuren gebunden .	17,8 „	
Chlornatrium, Calciumsulfat, Kieselsäure	12,2 „	

Aus dem Melassekalk wurden 74,5 Proc. Salze und organische Stoffe ausgelaugt. Die bei der Fabrikation vorkommenden Verluste erstrecken sich auf Zucker, welcher durch die Düngerlauge verloren geht und sich auf 5 Proc. per Centner Melasse beziffert, und auf Spiritus, woselbst 24 Literprocente per Centner Melasse, einem Werthe von 0,12 Mark entsprechend, verloren gingen. Die Betriebsunkosten stellen sich per Centner Melasse aus folgenden Zahlen zusammen:

für Löhne	17 Pfg.
„ Spiritus	12 „
„ Brennmaterial . . .	19 „
„ Material (Oel etc.) . .	3 „
„ Beleuchtung	1 „
„ Reparaturen	2 „
Summa	54 Pfg.

Die Verwerthung per Centner Füllmasse stellt sich daher wie folgt:

Gewonnen wurden in Summa aus 17,800 Ctr. Melasse, 10,102 Ctr. Füllmasse, somit per 100 Pfd.

62,38 Proc.	I. Produkt à Mark 0,40 per Pfd. =	Mark	24,93	per 100 Pfd.
9,90 „	II. „ à „ 0,35 „ „ =	„	3,46	„ 100 „
demnach aus 100 Pfd. Füllmasse . .		Summa Mark	28,39	Verwerthung
hierzu kommen noch 33 Proc. Melasse, welche für spätere Verarbeitung verbleiben	à Mark 0,50 per Pfd.	„	1,66	
		Summa Mark	30,05	
Auf 10,102 Ctr. Füllmasse		„	303,565 —	
hierzu Lauge	à Mark 1,5	„	26,700 —	
		Summa Mark	330,265 —	

Bemerkt sei, dass das aufgeführte Anlage-Kapital für österreichische Verhältnisse z. B. nicht maassgebend ist, und sich nur auf die Anlage in Wasserleben bezieht.

Anlage-Capital circa Mark 210,000 à 5 Proc.
Zinsen und 6 Proc. Amortisation . . . Mark 23,100 —
17,800 Ctr. Melasse à Mark 0,54, Unkosten und
Diverse . . . . „ 9,612 —
17,800 Ctr. Melasse à Mark 5,00 . . . . . „ 89,000 —
Mark 121,712 —
Reingewinn „ 208,553 —
Summa Mark 330,265 —

Obiger Reingewinn ist faktisch in Wasserleben aus der Elution erzielt worden. Die Zucker-Industriellen Norddeutschlands sind diesem neuen Elutions-Verfahren nicht ohne Misstrauen entgegengetreten und haben sich nur nach eingehendster Prüfung obiger Zahlen von der Richtigkeit derselben selbst, als auch von dem Fabriksbetriebe überzeugt, zu der Ansicht bekehren lassen, dass dies Verfahren in jeder Beziehung „lebensfähig“ ist.

Ursprünglich beabsichtigte man nur 2 Fabriken im Jahre 1876 in Norddeutschland einzurichten, jedoch erhöhte sich die Zahl auf 7.

Ausbeute an chemisch

Campagnen, und zwar für die Campagnen 1870/71 bis 1875/76 ohne Anwen-

Campagne	A							B			
								100 Theilen Füllmasse			
	Zuckergehalt der Rüben	Quotient des Rübensaftes	Füllmasse in Proc. der Rüben	Zucker der Füllmasse in Proc.	Zuckerverlust bis zur Füllmasse; in Proc. der Rüben	Auf 100 Theile Zucker der Füllmasse Nichtzucker Proc.	Quotient der Füllmasse	in Form von Rohzucker	in Form von Melasse	Summe	Verlust resp. Differenz
1870/71	11,89	82,36	12,36	83,85	1,53	10,99	90,09	68,84	15,25	84,09	+0,24
1871/72	11,99	83,24	12,37	84,00	1,60	12,51	88,88	70,98	14,75	85,73	+1,73
1872/73	12,49	81,98	12,75	84,40	1,73	12,51	88,88	66,33	14,61	80,94	—3,46
1873/74	12,18	80,17	12,44	83,65	1,78	12,92	88,55	67,61	17,15	84,76	+1,11
1874/75	13,09	82,02	14,42	83,61	1,04	12,27	89,07	69,74	16,30	86,04	+2,43
1875/76	12,13	83,73	12,73	85,34	1,27	10,25	90,70	71,56	16,17	87,73	+2,39
Durchsch. 1870/71 bis 1875/76	—	—	—	—	—	—	—	69,17	—	—	—
1876/77	10,57	81,11	13,62	82,71	1,24	14,10	87,64	67,56 excl. III. Prod.	—	—	—

Endlich bringt H. Bodenbender[1]) noch eine interessante Uebersicht über die Ausbeute von Rohrzucker bei Einschaltung der Elution gegenüber dem gewöhnlichen Verfahren. Zur Klarlegung sei Folgendes bemerkt:

ad A der Tabelle. In den Campagnen 1870/71, 1871/72, 1872/73, 1873/74 wurden die Schnitzel zur Gewinnung des zu untersuchenden Saftes vermittelst einer sogenannten Wurstmaschine zerkleinert; in den folgenden Campagnen nicht. Bedauerlicher Weise waren die Rüben hier wie vielerorts 1876/77 sehr schlecht.

ad B. Unter der Rubrik „Verlust resp. Differenz" ist die Zahl aufgeführt, welche sich durch Vergleichung des in 100 Theilen Füllmasse enthaltenen und des daraus in Form von Krystallen und Melassen gewonnenen Rohrzuckers ergibt. Man ersieht, wie in fast allen Jahren excl. 1872/73 mehr Rohrzucker in Form von Krystallen und Melasse gewonnen wurde, als die Polarisation der Füllmasse anzeigte. Dies ist vollkommen erklärlich, da durchweg das Gewicht der Füllmasse etwas niedriger ermittelt wird, als es in Wirklichkeit ist.

ad C. Hier gilt das ad B Gesagte.

Was besonders hervorgehoben werden muss, ist die durch das Elutions-Verfahren bewirkte Mehrausbeute an krystallisirtem Zucker.

reinem Rohrzucker.

dung des Elutions-Verfahrens, und für 1876/77 mit Anwendung desselben.

Ausbeute an Rohrzucker aus

C				D				E				
100 Theilen Rohrzucker der Füllmasse				100 Theilen Rüben				100 Theilen Rohrzucker der Rüben				
in Form von Rohzucker	in Form von Melasse	Summe	Verlust resp. Differenz	in Form von Rohzucker	in Form von Melasse	Summe	Verlust resp. Differenz	in Form von Rohzucker	in Form von Melasse	Summe	Verlust resp. Differenz	
82,10	18,18	100,28	+0,28	8,51	1,88	10,39	1,50	71,57	15,81	87,38	12,62	Ohne Elution der Melasse
84,50	17,56	102,06	+2,06	8,78	1,82	10,60	1,39	73,22	15,18	88,40	11,60	
78,59	17,31	95,90	—4,10	8,46	1,86	10,32	2,17	67,73	14,89	82,62	17,38	
80,82	20,50	101,32	+1,32	8,41	2,13	10,54	1,64	69,04	17,48	86,52	13,48	
83,41	19,49	102,90	+2,90	10,05	2,35	12,40	0,69	76,77	17,95	94,72	5,28	
83,85	18,94	102,79	+2,79	9,11	2,05	11,16	0,97	75,10	16,90	92,10	7,90	
82,2	—	—	—	—	—	—	—	72,24	16,38	88,62	11,38	
81,68 excl. III. Prod.	—	—	—	9,20 excl. III. Prod.	—	—	1,37	87,04 excl. III. Prod.	—	—	12,96 incl. III. Prod.	Mit Elution der Melasse

1) H. Bodenbender, Organ des Central-Vereins für Rübenzuckerindustrie in der Oesterreichisch-Ungar. Monarchie, redigirt von Otto Kohlrausch 1877 Nr. 9 p. 656.

Zuerst sei erwähnt, dass, wie aus „B“ ersichtlich, die Ausbeute an chemisch reinem Rohrzucker in Form von Füllmasse im Jahre 1876/77, wo mit Elution gearbeitet wurde, 67,56 Proc. beträgt, während der Durchschnitt der früheren Jahre sich auf 69,17 stellt; eine Verschlechterung der Füllmasse, — in Hinblick ihrer Krystallisationsfähigkeit — durch die verarbeitete Melasse ist somit nicht zu constatiren, da pro Campagne 1876/77 das III. Produkt noch nicht in Rechnung gesetzt ist, und nach Zurechnung dieses die Zahl 69,17 gewiss auch für 1876/77 erreicht wird. Am deutlichsten zeigt sich der Einfluss der Melasse-Verarbeitung in der Vertikalspalte E. Darnach sind 1876/77 aus 100 Theilen Rohrzucker der Rüben 87,04 Theile in krystallisirter Form gewonnen, während im Durchschnitt der früheren sechs Campagnen nur 72,24 Proc. erzielt waren. Während in der Zeit von 1870/71 bis incl. 1875/76 16,38 Proc. Zucker in die Melasse eingingen, wurden 1876/77 14,80 Proc. Zucker in Form von Krystallen mehr gewonnen, als in den vorhergehenden Jahren. Der Verlust betrug für die ersten sechs Campagnen 11,38 Proc. des Zuckers der Rüben, für die letzte 12,96 Proc. Auch hier fehlt noch der im III. Produkt enthaltene Rohrzucker, nach dessen Zurechnung sich die Resultate noch günstiger gestalten. Sämmtliche Zahlen der Tabelle sind das Ergebniss genauer Untersuchungen, die Zahlen für Rüben, Rohzucker und Melasse sind den Verwiegungs- resp. Verkaufs-Registern entnommen; ein Irrthum ist vollkommen ausgeschlossen. —

H. Schwarz (in Graz)[1]) erörtert zwei Verfahren der *Gewinnung von Zucker aus Melasse*[2]), die Kalkosmose und das Kalk-Kalisulfat-Verfahren. Wir geben aus der wichtigen Arbeit einen ausführlichen Auszug. Unter denjenigen Melasseverarbeitungsmethoden, welche den Zucker gelöst lassen und die Nichtzuckerstoffe zu entfernen streben, gehört das Verfahren der Osmose von Dubrunfaut, welches bekanntlich von der verschiedenen Dialysirfähigkeit des Zuckers und der Salze Gebrauch macht. Zu dem Ende lässt man eine ziemlich concentrirte Melassenlösung in der einen, reines erwärmtes Wasser in der andern Richtung durch einen Apparat passiren, der aus Rahmen mit dazwischen gelegtem Pergamentpapier besteht, welche durch Zusammenschrauben mittelst zweier Endplatten wasserdicht vereinigt werden. Durch die Zellen mit ungeraden Nummern strömt das Wasser, durch die mit geraden Nummern die Melasse; die eine Strömung geht von unten nach oben, die andere in entgegengesetzter Richtung. Nach den Gesetzen der Diffusion tritt Wasser zur Melasse, die dadurch verdünnter wird, und Melasse zum Wasser, das dadurch an Grädigkeit gewinnt. Was aber zum Wasser übertritt, enthält relativ mehr Salze als Zucker; die Melasse wird dadurch entsalzt und relativ zuckerreicher; es steigt ihr Zuckerquotient, und so gewinnt sie die Fähigkeit, zu krystallisiren. Es finden sich Angaben, dass auf diese Art bis 15 Proc. des Melassengewichtes an Zucker gewonnen worden seien — Angaben die sich indessen, wie es scheint, bei längerer Praxis nicht bestätigt haben. C. Stammer

1) H. Schwarz, Dingl. Journ. CCXVI p. 182 und 404.

2) Schwarz berechnet die Produktion an Melasse in Deutschland auf 1,5 Mill. Ctr. und mit Oesterreich, Russland, Frankreich und Belgien zusammen auf 5 Mill. Ctr. Da die Melasse im Durchschnitt 50 Proc. Zucker enthält, so gehen in der Melasse 2,5 Mill. Ctr. dem unmittelbaren Consum verloren.

erkannte schon vor Jahren (1862), dass Zucker als Krystalloid den Salzen so nahe stehe, dass derselbe gleichzeitig mit ihnen diffundiren müsse, und schlug deshalb vor, den Zucker durch Binden an Kalk colloidischer, schwerer diffundirbar zu machen. Der Verf., der sich schon seit längerer Zeit mit diesem Melassen-Probleme beschäftigte, fand in der Construktion eines bequemen Diffusionsapparates [1]) Veranlassung, diese Methode der Kalkdiffusion aufs Neue zu studiren. Es wurden folgende Versuche angestellt:

1) *Dialysirung von reinem Zucker.* 100 Grm. Hutzucker, welcher 99,375 Proc. polarisirte, wurde zu 0,5 Liter gelöst. Als 400 Cubikcentim. = 80 Grm. Zucker in dem Apparat, 460 Cubikcentim. reines Wasser ausserhalb angewendet und die Dialyse 16 Stunden fortgesetzt wurde, befanden sich nach dieser Zeit innen 540 Cubikcentim. mit 60,75 Grm. Zucker, aussen 320 Cubikcentim. mit 19,20 Grm. Zucker. Es waren also zum Zucker in dieser Zeit 140 Cubikcentim. Wasser, zum Wasser 19,20 Grm. Zucker oder 24 Proc. der ganzen Zuckermenge übergetreten. Die Diffusion des reinen Zuckers findet daher mit bedeutender Schnelligkeit statt. Die diffundirenden Pergamentpapierflächen betrugen 1388 Quadratcentim. (200 Quadratzoll). Auf 1 Quadratcentim. und Stunde diffundirten daher 0,9 Milligrm. Zucker.

2) *Reiner Zucker mit Kalk versetzt.* Auf 67,2 Grm. Zucker waren 7,168 Kalk gelöst, auf 3 Aeq. Zucker 2 Aeq. Kalk. Im Innern des Apparates 320 Cubikcentim. Zuckerlösung, aussen 440 Cubikcentim. Wasser. Nach 18 Stunden Dialyse innen 460 Cubikcentim. Lösung mit 58,05 Grm. Zucker, aussen 320 Cubikcentim. Lösung mit 6,750 Grm. Zucker. Ausserdem innen 6,025 Grm. CaO, aussen 0,432 Grm. CaO. Vom Zucker diffundirten 11,8 Proc., vom Kalk 1,7 Proc.; ein kleiner Verlust an Zucker durch Verzettelung, ein grösserer an Kalk durch Bildung von kohlensaurem Kalk war nicht zu vermeiden.

Auf 1 Quadratcentim. Pergamentpapier und Stunde diffundirten Zucker 0,02 Milligrm., also bedeutend weniger als im vorigen Versuche. Dass relativ weniger Kalk diffundirt, mag darin seinen Grund haben, dass der Kalk aussen als kohlensaurer Kalk abgeschieden wurde und so nicht zur Bestimmung kam.

3) *Melasse aus einer Zuckerraffinerie* wurde in beliebiger Menge im Wasser gelöst, mit Kalk versetzt, abfiltrirt. Ein aliquoter Theil, nach der Entkalkung durch Kohlensäure abfiltrirt, ergab 24,15 Proc. Trockensubstanz, 15,01 Proc. Zucker, demnach Zuckerquotient (100 × 15,01) : 24,15 = 61,3, also ziemlich hoch. Wahrscheinlich hätte diese Melasse bei längerer Aufbewahrung noch Zucker ergeben. Es wurde ferner auch der Salzquotient, d. h. das Verhältniss des Zuckers zu den löslichen Alkalisalzen bestimmt. Die Menge dieser Salze wurde durch Eindampfen, Verkohlen und Auslaugen der Kohle, durch Einäschern und nochmaliges Auswaschen, endlich durch Abdampfen und schwaches Glühen des Salzrückstandes ermittelt. Es fanden sich auf 45,5 Proc. Zucker 10,02 Proc. Salze, also der Salzquotient (100 × 10,02) dividirt durch 45,5 = 22,0. Diese kalkhaltige Melasse nur 12 Stunden dialysirt, ergab:

	Trockensubstanz	Zucker	Zuckerquotient
innen	17,0	11,77	69,2
aussen	6,25	3,01	49,6

wurde also wesentlich im Zuckerquotienten verbessert.

4) *Entkalkte, schon einmal im kalkhaltigen Zustande dialysirte Melasse* wurde im neutralen Zustande zum zweiten Male der Dialyse unterworfen. Bei der ersten Dialyse wurden Alkalisalze entfernt; es blieb zurück Zucker und organischer Nichtzucker, letzterer ein ausgezeichnetes Colloid. Es sollte bei

1) Dingl. Journ. CCXVIII p. 218.

der zweiten Dialyse der freigemachte Zucker nach aussen diffundiren, der colloidische Nichtzucker zurückgehalten werden:

	Trockensubstanz	Zucker	Zuckerquotient
innen	19,36	12,70	65,6
aussen	10,90	5,53	50,7

Die Annahme bestätigte sich nicht, oder höchstens soweit, dass innen der Zuckerquotient von 69,2 auf 65,6 fiel. Zucker und Nichtzucker diffundirten gleichmässig.

5) *Möglichst mit Kalk gesättigte Melasse wurde mit fliessendem Wasser*, d. h. in der Art dialysirt, dass das äussere Wasser, welches sich verunreinigte, durch tropfenweise zufliessendes reines Wasser constant verdrängt wurde. Dieses ablaufende Wasser wurde durch Abdampfen concentrirt. Es fanden sich:

	Trockenrückstand	Zucker	Zuckerquotient
innen	16,00	11,4	71,25
aussen	28,00	7,0	25,0

Die Reinigung durch Dialyse war also weit vorgeschritten, die äussere Flüssigkeit zeigte relativ wenig Zucker, viel Nichtzucker resp. Salze.

6) *Die innere Flüssigkeit* des Versuches 5 nochmals mit fliessendem Wasser dialysirt, zeigte:

	Trockensubstanz	Zucker	Zuckerquotient
innen	14,6	11,4	78,0

Aeussere Flüssigkeit ging verloren. Der Zuckerquotient erscheint sehr hoch. Es tritt nach dem Entkalken und Abdampfen gute Krystallisation ein.

7) *Rohzuckermelasse von Barzdorf* in Oesterreichisch-Schlesien enthielt:

Trockensubstanz	Zucker	Salze	Zuckerquotient	Salzquotient
78,9	43,6	10,0	55,1	23,0

8) 80 Grm. *dieser Melasse ohne Kalk*, also neutral zu 200 Cubikcentim. gelöst, mit 400 Cubikcentim. Wasser 16 Stunden dialysirt, wurden zu 350 Cubikcentim. innen und 250 Cubikcentim. aussen. Es traten also 150 Cubikcentim. Wasser ins Innere über. Bei einem specifischen Gewichte von 1,0439 innen und 1,0359 aussen, macht dies 365,4 Grm. innen, 259 Grm. aussen:

	Trockensubstanz	Zucker	Salze	Zuckerquotient	Salzquotient
innen	10,83	6,03	1,17	55,7	19,2
aussen	8,90	4,56	1,44	51,2	31,6

Von den 80 Grm. angewendeter Melasse mit 63,12 Grm. Trockensubstanz, 34,86 Grm. Zucker aus 8 Grm. Salzen wurden gefunden:

	Trockensubstanz		Zucker		Salze	
	Grm.	Proc.	Grm.	Proc.	Grm.	Proc.
innen	39,6 =	62,7	22,00 =	63,2	4,27 =	53,3
aussen	23,0 =	36,5	11,81 =	33,9	3,73 =	46,6

Es zeigt sich hier recht deutlich der geringe Effekt der neutralen Dialysirung; der Zuckerquotient wird nur sehr unbedeutend verbessert, etwas mehr der Salzquotient. Es müssen 34 Proc. Zucker geopfert werden, um 46,6 Proc. der Salze los zu werden; auch geht nahezu gleichviel Zucker und Nichtzucker in das äussere Wasser über. Endlich ist bei der Verdünnung und neutralen Reaktion eine theilweise Inversion des Zuckers eingetreten. Deshalb entspricht der Verschlechterung des Zuckerquotienten aussen keine erhebliche Verbesserung der innern Flüssigkeit.

9) *Dieselbe Melasse* (7) wurde mit *Kalküberschuss* zerrieben, verdünnt, abfiltrirt und in einem Theil nach Entkalkung Trockensubstanz, Zucker und lösliche Salze bestimmt, um daraus die zur Dialyse kommenden Mengen dieser Substanzen festzustellen. 220 Cubikcentim. der Kalkmelasse wurden mit 400 Cubikcentim. Wasser 16 Stunden dialysirt. Man erhielt 302 Cubikcentim. innen, 318 Cubikcentim. aussen; es waren also 82 Cubikcentim. Wasser über-

getreten. Mit Uebergehung der umständlichen Rechnung, führt Ref. nur das Schlussresultat an. Angewendet wurden 35,69 Grm. Trockensubstanz, 26,64 Grm. Zucker und 4,36 Grm. Salze. Es fanden sich:

	Trockensubstanz		Zucker		Salze	
	Grm.	Proc.	Grm.	Proc.	Grm.	Proc.
innen	27,50 =	76,7	20,60 =	80	2,06 =	46,8
aussen	8,34 =	23,3	5,13 =	20	2,34 =	53,2
	35,84 =	100,0	25,73 =	100	4,40 =	100,0

Man sieht, dass (dem Versuche 8 gegenüber) weniger Zucker und mehr Salze nach aussen diffundiren. Man opfert 20 Proc. des vorhandenen Zuckers, um 53 Proc. der Salze zu eliminiren. Der Salzquotient innen nimmt bis 10 ab, der äussere steigt auf 45,6. Der Zuckerquotient innen steigt auf 74,9, der äussere aber auch auffallender Weise auf 66,5, was mit der Reinigung durch Kalkfällung zusammenhängen mag.

10) *Stark kalkhaltige Barzdorfer Melasse*, 2 Tage lang *mit fliessendem Wasser* dialysirt, dadurch stark verdünnt. 106 Grm. Melasse enthalten nach der Analyse: Trockensubstanz 83,75 Grm., Zucker 46,21 Grm., Salze 10,65 Grm. Es wurde gefunden:

	Trockensubstanz	Zucker	Salze
	Grm.	Grm.	Grm.
innen	63,073	43,713	3,203
aussen	21,527	4,496	6,615
	84,600	48,209	9,818

Es fanden sich von diesen Summen:

	Trockensubstanz	Zucker	Salze
innen	74,5	90,6	32,6 Proc.
aussen	25,5	9,4	67,4 „

Man wurde 67,4 Proc. der Salze und 25,5 Proc. des Nichtzuckers los durch das Opfer von nur 9,4 Proc. des Zuckers:

	Zuckerquotient	Salzquotient
innen	69,3	7,3
aussen	20,9	14,7

Die innere Flüssigkeit krystallisirte sehr gut. Die äussere schmeckte stark salzig, enthielt auch kohlensaures Kali. Es war in Aetzkali übergegangen, welches natürlich bei der Behandlung mit Kohlensäure diese aufnahm.

11) Ein *ähnlich angestellter Versuch* ergab:

	Trockensubstanz		Zucker		Salze	
	Grm.	Proc.	Grm.	Proc.	Grm.	Proc.
innen	37,6 =	59,6	31,5 =	79,3	1,856 =	20,6
aussen	25,5 =	40,4	8,2 =	20,7	7,130 =	79,4
	63,1 =	100,0	79,7 =	100,0	8,986 =	100,0

	Zuckerquotient	Salzquotient
innen	83,8	5,9
aussen	32,1	36,9

Auch hier trat neben einer sehr bedeutenden Verbesserung des Zuckerquotienten im Innern eine noch grössere Verminderung des Salzquotienten ein. Man opfert bei diesem Dialysiren mit fliessendem Wasser nur 20,7 Proc. des Zuckers, um 79,4 Proc. der Salze zu eliminiren.

Ein Versuch, bei welchem man den Kalkgehalt so regulirte, dass auf 1 Aeq. Zucker etwas mehr als 1 Aeq. Kalk kam [auf 34,88 Grm. Zucker 6,328 Grm. CaO; auf 171 (Aeq. des Zuckers) 31 für Kalk, also etwas mehr als 1 Aeq. = 28], ergab:

	Trockensubstanz Grm.	Zucker Grm.	Salze Grm.
in 80 Grm. Melasse	63,2	34,88	8,04
innen	39,65	24,79	3,42
aussen	24,30	11,66	4,70
	63,95	36,45	8,12
oder			
innen	62,0	68,0	41,6 Proc.
aussen	38,0	32,0	58,4 „

	Zuckerquotient	Salzquotient
innen	62,5	13,7
aussen	47,9	40,3

Der geringe Effekt beruht auf der nur 16 Stunden dauernden Dialyse mit stagnirendem Wasser. In dem Maasse, als sich dieses mit Salzen sättigt, scheint es auf den inneren Zucker Anziehung zu üben, was wegfällt, sobald man mit fliessendem Wasser dialysirt.

13) Bei einem ganz gleichen Versuche, aber mit *stark fliessendem Wasser* fand man:

	Zuckerquotient	Salzquotient
innen	77,2	3,13
aussen	30,3	89,6

Es gingen 23,4 Proc. des Zuckers in Verlust, um 90,2 Proc. der Salze zu entfernen. Die innere Flüssigkeit krystallisirte dem Quotienten entsprechend sehr gut.

14) Die äussere Flüssigkeit des Versuches 12 wurde abgedampft, mit Kalk versetzt und von neuem mit fliessendem Wasser dialysirt, um die durchgegangenen Zuckermengen möglichst von den Salzen zu trennen. Man erhielt:

	Trockensubstanz Grm.	Zucker Grm.	Salze Grm.
innen	41,200	20,120	5,360
aussen	32,060	2,314	11,400
	73,260	22,434	16,760
oder			
innen	56,2	89,9	31,4 Proc.
aussen	43,8	10,1	68,6 „

	Zuckerquotient	Salzquotient
innen	48,8	26,6
aussen	7,2	492,0

Die innere Flüssigkeit ähnelt der ursprünglichen Melasse, die äussere ist eine fast reine Salzlösung. Schon vor dem Glühen enthält sie kohlensaures Kali, das natürlich als Aetzkali diffundirte, sowie viel organischsaures Kali. Durch Destillation derselben mit Schwefelsäure ging Essigsäure über, was durch Bildung eines Barytsalzes und Analyse desselben nachgewiesen wurde. Neben diesen organischsauren Kalisalzen fand sich Chlorkalium und schwefelsaures Kali, endlich auch Natronsalze. Verf. unterlässt es, die sehr schwankende Zusammensetzung dieser Salze hier anzuführen.

15) *Durch längere Dauer der Dialyse wird bei fliessendem Wasser die Qualität sehr verbessert.* Nach den ersten 24 Stunden war der Zuckerquotient von 55 bis 60,7 gestiegen, der Salzquotient von 23,2 bis 19,7 gefallen. Nach weiteren 24 Stunden Dialyse war der Zuckerquotient von 60,7 bis 72,3 gestiegen, der Salzquotient von 19,7 bis 6,8 gefallen, resp. verbessert worden. Freilich wurden durch dieses lange Diffundiren über 80 Proc. des vorhandenen Zuckers geopfert.

16) *Bei möglichst hohem Kalkgehalte und fliessendem Wasser* erhielt Verf. eins der besten Resultate. Mit einem Opfer von 10,5 Proc. des vorhandenen

ıckers wurden 65,3 Proc. des Nichtzuckers und 81,6 Proc. der Salze abgeschieden:

	Trockensubstanz Grm.	Zucker Grm.	Salze Grm.
innen	78,78	56,27	2,74
aussen	39,22	6,75	12,17
	118,00	63,02	14,91

	Zuckerquotient	Salzquotient
innen	71,4	4,8
aussen	17,2	180,0

17) *Durch neue Kalkzugabe* zur inneren Flüssigkeit des Versuches 15 ıd neues Dialysiren mit fliessendem Wasser stieg der Zuckerquotient auf 73,9, ›l der Salzquotient endlich auf 2,1. Die äussere Flüssigkeit hatte Zuckerıotient 35,1, Salzquotient 36,9. Es wurde also diese Steigerung des Zuckerıotienten ziemlich theuer erkauft. Man sieht, dass es zuletzt gelingt, fast alle lkalisalze zu diffundiren, dass aber der organische Nichtzucker hartnäckig ırückgehalten wird, daher der sogenannte Zuckerquotient nicht leicht über ne mittlere Grenze verbessert werden kann. Uebrigens zeigten die Melassen, ›bald nur ein geringer Salzquotient vorlag, stets eine gute Krystallisation, die ›er von ziemlich zäher Mutterlauge umhüllt erschien. In dieser Art äussert ch eben der Rückhalt von organischem Nichtzucker.

18) Um die Mengen von Salzen, die in der Zeitfolge zur Diffusion kommen, ı bestimmen, wurden 200 Grm. Melasse, mit 157,8 Grm. Trockensubstanz, 7,2 Grm. Zucker und 20,0 Grm. Salzen (1. Analyse Versuch 7) nach der Sättiıng mit Kalk zu 350 Cubikcentim. verdünnt, in der Art dialysirt, dass die ıssere Flüssigkeit A nach 3 Stunden, desgleichen B nach weiteren 3 Stunden, ɘsgleichen C nach 16 Stunden weggenommen und ebenso wie schliesslich die ınere Flüssigkeit D analysirt wurde. Es enthielt:

	Trockensubstanz Grm.	Zucker Grm.	Salze Grm.
A	20,23	4,50	6,24
B	14,91	5,40	3,76
C	19,54	10,80	2,94
D	99,52	67,20	5,40
	154,20	87,90	18,34

Berechnet man nun aus diesen Summen, wie viel Procent derselben auf ie Flüssigkeiten A bis D kommen, so findet man:

	Trockensubstanz	Zucker	Salze
A	13,1	5,1	34,0 Proc.
B	9,1	6,1	20,5 „
C	12,6	12,3	16,0 „
D	65,2	76,5	29,5 „

Es stellen sich die Quotienten in

		Zuckerquotient	Salzquotient
A	auf	22,1	138,7
B	„	36,2	69,6
C	„	55,2	27,2
D	„	67,5	8,0

Die Entfernung der Hauptmenge der Salze findet schon in den ersten ; Stunden statt; in dieser Zeit ist auch nur wenig Zucker diffundirt; in dem ıussern Wasser ist der Zuckerquotient gering, der Salzquotient hoch. Bei ängerem ruhigem Stehen steigt der Zuckergehalt im äussern Wasser beträchticher, während nur noch wenig Salze diffundiren. In den ersten 6 Stunden werden mit dem Opfer von 11,2 Proc. Zucker 54,5 Proc. der Salze entfernt. Nach 22 Stunden werden durch ein Opfer von 23,5 Proc. Zucker 70,5 Proc. der

Salze eliminirt. Rechnen wir nun, dass 1 Th. Salze 4,4 Th. Zucker unkrystallisirbar macht, so erkauft man nach 6 Stunden die Krystallisation von 67,2 + 10,8 — 78 — (8,34 × 4,4) = 41,3 Grm. Zucker durch 9,9 Grm. Zuckerverlust. Von 100 Zucker in der Melasse werden gewonnen 46,9, es gehen in Verlust 11,2, es bleiben daher als sekundäre Melasse 41,9 Proc. Nach weiteren 16 Stunden erhält man 67,20 — (5,4 × 4,4) = 43,44 Grm. Zucker, was durch 20,7 Grm. Zuckerverlust erkauft wurde. Von 100 Zucker in der Melasse werden gewonnen 49,4, es gehen in Verlust 23,5, es bleiben als sekundäre Melasse 27,1 Proc. Es lässt sich diese Rechnung auch vom Gesichtspunkte des Nichtzuckers anstellen. Nach Obigem kommen auf 87,9 Grm. Zucker 66,3 Grm. Nichtzucker, oder 3 Th. Nichtzucker machen 4 Th. Zucker unkrystallisirbar. Nach 6 Stunden finden sich noch 78 Grm. Zucker, und bei 119,069 Grm. Trockensubstanz abgerundet 41 Grm. Nichtzucker, welche 44,53 Grm. Zucker unkrystallisirbar machen. Es bleiben gewinnbar 23,47 Grm. Nach 22 Stunden findet man auf 67,2 Grm. Zucker 32,3 Grm. Nichtzucker, die 42,9 Grm. unkrystallisirbar machen. Gewinnbar bleiben nur 24,3 Grm.

	Nach 6 Stunden	Nach 22 Stunden
Gewinnbar	26,7	27,6 Proc.
Verlust	11,2	23,5 „
in sekundärer Melasse	64,1	48,9 „

Im Zuckerquotienten findet durch das längere Dialysiren keine wesentliche Besserung statt.

	Nach 6 Stunden	Nach 22 Stunden
Zuckerquotient	65,5	67,5

Aus den vorstehenden Versuchen lassen sich nach dem Verf. folgende Schlüsse ziehen:

1) Dass die Diffusion des Zuckers durch die Sättigung desselben mit Kalk sehr verlangsamt wird. 2) Dass kalkhaltige Melasse sich im Zuckerquotienten, mehr noch im Salzquotienten durch Diffusion wesentlich verbessert, während bei neutraler Melasse diese Verbesserung des Zuckerquotienten durch Osmose, wenigstens bei den von dem Verf. angewendeten kalten Wasser, unbedeutend und nur in Beziehung auf die Salze von erheblichem Werthe ist. 3) Fliessendes Wasser wirkt besser als stagnirendes, bei welchem bald ein Moment kommt, wo die äussere Flüssigkeit Salze zum Zucker zurück diffundiren lässt, oder, was dasselbe ist, die Menge der in der Zeiteinheit nach aussen diffundirenden Salze sich sehr vermindert. 4) Im Allgemeinen gelingt es, durch die Diffusion von Kalkmelasse mit fliessendem Wasser 70 bis 90 Proc. der Salze mit einem Opfer von 20 bis 25 Proc. des vorhandenen Zuckers los zu werden, so dass eine theilweise Krystallisation des restirenden Zuckers zu erwarten ist. Weniger günstig stehen die Aussichten, sobald man vom Zuckerquotienten ausgeht, der sich im Allgemeinen weniger und besonders in der späteren Periode der Dialyse nur unbedeutend verbessert. 5) Die nach aussen gedrungenen Melassenbestandtheile lassen sich durch erneuten Kalkzusatz nach dem Abdampfen und durch nochmaliges Dialysiren in eine secundäre Melasse und sehr salzreiche Flüssigkeit spalten. Diese Thatsachen gaben dem Verf. Veranlassung zu in grösserem Maassstabe ausgeführten Versuchen. Der zur Dialyse angewendete Apparat wurde einfach aus Holz construirt. Er bestand aus einem länglich viereckigen Kasten, welcher der Dichtung halber mit dünnem Zinkblech ausge-

schlagen war. Kupferblech wäre besser gewesen, da das Zink rasch angegriffen wurde. An der einen Seite floss die Kalkmelasse durch ein Rohr am Boden ein, an der gegenüberstehenden floss sie nach der Dialyse durch ein Ueberfallrohr oben ab. In diesem Kasten war eine Anzahl Wasserzellen eingesetzt. Dieselben bestanden aus einem etwa 465 Millim. im Quadrat messenden Holzrahmen von 80 Millim. Holzdicke. Auf beiden Seiten wurden ausgesuchte Bogen von Pergamentpapier aufgelegt, welche durch zwei leichte Aussenrahmen festgehalten wurden. Durch alle drei Rahmen gingen Schrauben mit Muttern durch, deren Anziehen die Dichtung bewirkten. Da Kautschuk zum Auflegen und Dichten des Pergamentpapieres zu theuer gewesen wäre, half man sich mit dem allbekannten Kitt aus Leinsamenmehl, der auf beiden Seiten des Mittelrahmens etwa messerrückendick aufgetragen wurde. Die angefeuchteten Pergamentpapierbogen legten sich auf diese weiche Unterlage gut auf und liessen nach dem Festschrauben kein Wasser durch. Zur Unterstützung des Papieres dienten Leisten in den Deckrahmen, die vielleicht noch besser durch ein Netz von Bindfäden oder verzinktem Draht ersetzt worden wären. Da die Rahmen selbst nach dem Füllen mit Wasser noch weniger wogen als die von ihnen verdrängte Melasse, so mussten sie im Kasten durch angelöthete Blechstreifen in senkrechter Lage erhalten und ausserdem festgekeilt werden. Die zur Zuleitung und Ableitung des Wassers dienenden Röhren von dünnem Kupfer wurden derart angeordnet, dass auch innerhalb der Wasserzellen das Gegenstromprincip festgehalten wurde.

Die von unten aufsteigende, sich verdünnende Melasse steht oben dem reinsten Wasser, dieses, nachdem es schon Salze aufgenommen, unten der unreinsten concentrirtesten Melasse gegenüber. Ein kurzes Zulaufsrohr, das unmittelbar unter dem obern Rahmenholze mündet, führt das reine Wasser zu. In der gegenüberstehenden Ecke ist ein längeres Rohr eingesetzt, welches bis auf das untere Rahmenholz hinabgeht. Es ist mehrere Centimeter oberhalb des obern Rahmenholzes knieförmig zur Seite gebogen. Das verunreinigte Diffusionswasser fliesst durch dieses Rohr vom tiefsten Punkte der Zelle in eine gemeinsame Abflussrinne ab. Damit die eingeschlossene Luft das Einfliessen des Wassers nicht hindert, trägt jeder Rahmen ausserdem noch ein enges Blechröhrchen, durch welches die Luft entweicht. Anfangs beabsichtigte man die Wasserzellen des ganzen Kastens zu einer Reihe zu verbinden. Das Abflussrohr der ersten Wasserzelle sollte mit dem Einflussrohr der zweiten u. s. f. bis zur letzten durch Kautschukröhren in Verbindung gebracht werden; doch trat dadurch zu viel Reibung ein, und es erschien auch das Princip des Gegenstromes nicht vollständig durchgeführt. Es wurde daher davon abgegangen. Ein gemeinsames Rohr führte allen Zellen gleichzeitig das reine Wasser zu, eine gleiche Rinne leitete von allen Zellen das gebrauchte Wasser ab. Die Melasse wurde abgemessen, mit wenig Wasser unter gleichzeitigem Zuleiten von Dampf verdünnt, dann frisch gelöschter Kalk als dünne Milch eingerührt und endlich durch

kaltes Wasser bis auf ein specifisches Gewicht von 27 bis 28° B. verdünnt.

Bei einem Zuckergehalte der Melasse von 44 Proc. braucht man, um die Verbindung $C_{12}H_{22}O_{11} + CaO$ zu bilden, 7,2 Proc. des Melassengewichtes an Kalk. Da derselbe jedoch nicht rein und besonders nie vollständig gebrannt ist, sich daher nicht gänzlich auflöst, so ist es besser, den Zusatz bis auf 8 Proc. zu erhöhen. Es ist zweckmässig, mindestens ebenso viel Wasser als Melasse anzuwenden, da sonst das kalkreiche Gemisch beim Erkalten gelatinirt. Wenn man auf 100 Theile Melasse gleich anfangs 100 Theile reines Wasser zugibt und den Kalk mit etwa 30 bis 40 Theilen Wasser gelöscht einrührt, erhält man eine Lösung von passender Concentration. Das Diffundiren geht ohne besondere Ueberwachung ziemlich regelmässig vor sich. Einige dabei auftretende Erscheinungen bedürfen indessen der Erklärung. Dass sich die Pergamentpapierwände durch den nicht ganz zu vermeidenden Wasserdruck spannen, ist nicht zu umgehen. Man füllt die Wasserzellen nach dem Zusammenschrauben mit Wasser ausserhalb des Kastens, um etwaige Undichtheiten zu entdecken, entleert sie aber vor dem Einsetzen, um sie leichter und ohne die Gefahr eines zufälligen Reissens handhaben zu können. Dieses Entleeren durch ein längeres Kautschukrohr, das mit dem Abfluss verbunden wird, hat auch stattzufinden, wenn man die Zellen zur Reinigung des Pergamentpapieres von Zeit zu Zeit aus dem Kasten entfernt. Beim Zufluss und Abfluss des Wassers wie der Melasse treten eigenthümliche, übrigens leicht erklärliche Unterbrechungen ein. Wenn z. B. die Melasse im Kasten bis zum Ueberfall eingelassen ist, so beginnt im Augenblicke, wo das Wasser in die Zellen eintritt, dieses Abfallrohr stark zu fliessen, einmal weil sich die Pergamentpapierwände ausbauchen und dadurch Melasse verdrängen, dann weil sehr rasch Wasser nach aussen diffundirt. Hält man damit zusammen, dass man sehr lange Wasser in die Zellen einfliessen lassen muss, ehe die Abführungsröhren zu laufen anfangen, so kommt man leicht auf den Gedanken, dass diese Zellen undicht oder gar das Papier zerrissen sei, was indessen sehr selten eintritt.

Das Ausbauchen des Papiers ist oft so stark, dass die benachbarten Wände der Zellen sich berühren. Sorgt man nun nicht für genügenden Abstand, so vermindert sich die diffundirende Oberfläche sehr bedeutend. Dem eben beschriebenen Apparate haftet in der That der Mangel an, dass die Melasse nur zu leicht in den freien Zwischenräumen an den Wänden und in den Ecken des Kastens circulirt, ohne mit dem Papier in Berührung zu kommen. Immerhin hält der Verf. die Idee der isolirten Wasserzellen für eine richtige, da es dabei leicht ist, eine beschädigte zu entfernen und durch eine Reservezelle zu ersetzen, ohne die Thätigkeit des Apparates zu unterbrechen. Verf. hält es sogar für vortheilhaft, die Zellen in einem regelmässigen Turnus mit frisch hergerichteten wechseln zu lassen, da das Pergamentpapier allmälig schlechter zu diffundiren anfängt und auch durch das Absetzen von krystallisirtem kohlen-

saurem Kalk brüchig werden kann, den man daher von Zeit zu Zeit durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure entfernen muss. Als Kennzeichen genügender Diffusion ist das Herabgehen des specifischen Gewichtes der Melassenlösung auf 12 bis 16° B. zu betrachten. Man regulire deshalb den Zufluss der Melasse so, dass sie mit dieser Concentration constant in schwachem Strahle abläuft. Das abfliessende Wasser reagirt alkalisch und schmeckt stark salzig. Sein Zuckergehalt vertheilt sich auf so viel Wasser, dass er durch den Geschmack kaum zu erkennen ist, die Polarisation zeigt meistens nur 1 bis 2 Proc. Zucker an. Die Melasse entfärbt sich nur sehr wenig, nur so viel, als der eintretenden Verdünnung entspricht. Es handelt sich nunmehr darum, den hinzugebrachten Kalk wieder zu beseitigen. Man könnte zwar in Analogie früherer Vorschläge, z. B. von Sebor, die diffundirte Kalkmelasse zum Scheiden des Rübensaftes benutzen, doch dürfte es dann schwer fallen, hellen Zucker zu erhalten, da die Melassefarbe nur schwer durch Kohle zu entfernen ist. Das immer wiederholte Verkochen derselben Menge Verunreinigung kann keinesfalls förderlich sein. Verf. ist daher der Meinung, dass man die Qualität erster Produkte nicht um einige Procente geringer Produkte auf das Spiel setzen solle.

Die Kalkfällung geht in der concentrirten Flüssigkeit anfangs nur schwierig, unter starker Verdickung und unter bedeutendem Steigen vor sich. Später verflüssigt sich die Masse wieder und die Sättigung lässt sich leichter zu Ende führen, als es anfangs scheint. Der Scheideschlamm ist stark braun gefärbt, die Melasse wesentlich heller geworden. Es scheint, als ob die Entfernung der Alkalisalze die Fähigkeit des Kalkes, Farbstoff zu binden, einigermaassen erhöht. Man filtrirt durch Beutelfilter, endlich eventuell durch Knochenkohle und dicht im Vacuum ein. So lange die Melasse stark kalkhaltig ist, kann man sie ohne Anstand tagelang ansammeln. Sobald sie entkalkt ist, muss sie bald zum Versieden kommen. Der erste Versuch, der auf Veranlassung des Verf.'s in dieser Art in der Leitner'schen Raffinerie in Graz gemacht wurde, gab überraschend günstige Resultate. Die Masse krystallisirte in Basterformen schon nach etwa 6 Tagen. Ein zweiter Versuch in der Aktien-Raffinerie zu Graz gab erst nach längerem Stehen eine etwa 8 Proc. der Melasse betragende Krystallisation. Ob nun etwa die Wahl eines weit dickern Pergamentpapieres, welches nur langsam diffundirte, oder nicht genügend rasches Arbeiten, oder endlich die sehr geringe Qualität der Melasse die Schuld trug, liess sich nicht mit voller Sicherheit feststellen. Wo man mit derartigen Versuchen auf die Freundlichkeit der Direktoren angewiesen ist, wo der Versuch sich gewissermaassen zwischen den andern Arbeiten durchdrängen muss, lassen sich die Einzelnheiten einer Methode nicht bis zur Vollendung ausbilden. Ein dritter Versuch in Troppau, den Verf. nicht selbst leiten konnte, wurde augenscheinlich übereilt, gab aber trotzdem einige Zuckerausbeute. Verf. gab jedoch die im Vorstehenden beschriebene Methode auf und zwar aus folgenden Gründen. Einmal bringt man mit einem Apparate verhältnissmässig nur wenig

fertig, da zur Diffusion Zeit oder eine übermässig grosse Papierfläche gehört; dann geht doch ein beträchtlicher Antheil Zucker und Salze gänzlich verloren, da eine Concentration des Diffusionswassers zu theuer zu stehen kommt. Endlich nimmt auch die Fällung des Kalkes aus der Kalkmelasse zu viel Kohlensäure und die Concentration der verdünnten Zuckerlösung zu viel Brennstoff in Anspruch.

Bei seinen weiteren Versuchen nahm H. Schwarz wahr, dass das Kalk- oder Magnesiasalz der Säure der Melasse die Krystallisation des Zuckers weit weniger verhindere als das Kalisalz. Vor der Hand ging jedoch das Streben des Verf.'s dahin, die Menge des melassensauren Kalkes dadurch zu vermindern, dass man vor der Sättigung möglichst viel der freigemachten Säure eliminirte. Dies kann, da die Säuren, darunter Essigsäure, zum Theil flüchtig sind, durch Einkochen der sauren Melasse geschehen. Die Inversion soll dabei, falls nur das Einkochen im Vacuum bei niederer Temperatur geschieht und blos organische Säuren vorhanden sind, nur in begrenztem Maasse zu fürchten sein. Da dem Verf. aber kein hinreichend wirksames Vacuum zu Gebote stand, und es sich bei einem Versuche, wobei der Siedepunkt auf etwa 65° gehalten wurde, zeigte, dass die Rechtspolarisation rasch abnahm, ging er zu Versuchen über, die Säuren durch Ausschütteln mit Aether, auch mit Fuselöl, zu entfernen. Es gelang hierdurch in der That etwa 40 Proc. der freigemachten Säuren zu beseitigen. Es wurde zuerst der Gehalt an freier Säure in der mit Schwefelsäure und Alkohol versetzten, von dem schwefelsauren Kali abfiltrirten Flüssigkeit maassanalytisch bestimmt. Fügte man nunmehr zu der alkoholischen Flüssigkeit Aether und schüttelte tüchtig, so setzte sich beim Stehen die Melasse als dickflüssige, braun gefärbte Schicht zu Boden. Das darüber stehende, wenig gefärbte Alkohol-Aethergemisch wurde durch einen Scheidetrichter abgeschieden, mit überschüssigem Normalalkali geschüttelt und nach dem Abdestilliren der Rest des Alkalis maassanalytisch bestimmt. Diese Bestimmung, sowie die acidimetrische Prüfung der niedergeschlagenen Melasse zeigten in der That, dass ein gewisser Antheil Säure vom Alkohol-Aethergemisch aufgenommen war — eine Entsäuerung, die sich durch Wiederholung der Operation noch vergrössern liess. Als die erhaltenen Natronsalze dann mit überschüssiger Schwefelsäure destillirt und das saure Destillat mit Barytwasser neutralisirt wurde, erhielt Verf. aus dieser Lösung Schüppchen eines Barytsalzes, dessen Gehalt an Baryt durch Glühen mit Schwefelsäure ermittelt wurde. Das Gewicht des entstandenen schwefelsauren Baryts entsprach dem essigsauren Baryt. Wurde die partiell entsäuerte Melasse nun mit Kalk neutralisirt, der Ueberschuss an Kalk durch Kohlensäure und Aufkochen beseitigt und im Oelbade genügend abgedampft, so krystallisirte im Trockenschranke nach etwa 8 Tagen eine reichliche Menge Zucker heraus.

Das beste Resultat, eine schon nach 24 Stunden erfolgende Krystallisation, welche der eines ersten Produktes gleichkam, erhielt Verf. auf folgendem freilich sehr umständlichen Wege. Der braune Farbstoff,

wie die gummiartige Substanz, die so charakteristisch für Melasse sind, waren weder durch die Kalifällung, noch durch das Ausschütteln mit Aether zu beseitigen. Verf. nahm daher den äusserst wirksamen Bleiessig. Melasse, mit gleichviel Wasser verdünnt, wurde so lange mit der zur Polarisation verwendeten Bleiessiglösung versetzt, bis keine Fällung mehr erfolgte und das Filtrat hellgelb erschien. Dasselbe wurde, um das noch gelöste Bleioxyd zum grössten Theil zu beseitigen, mit Kalkmilch versetzt, mit Kohlensäure behandelt und aufgekocht. Nach dem Abfiltriren von kohlensaurem Kalk und Bleioxyd wurde die stark entfärbte Lösung wieder auf die ursprüngliche Concentration gebracht. Sie enthielt den Zucker, die Melassensäuren und die Essigsäure des Bleisalzes — theils an Kali, theils an Kalk gebunden. Direkt wäre sie natürlich nicht krystallisirt, da der Gehalt an organischen Salzen sich noch bedeutend gesteigert hatte. Es wurde daher Schwefelsäure so lange zugesetzt als noch ein Niederschlag von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Kalk sich bildete. Durch Alkoholzusatz wurde die Fällung vervollständigt, und aufs neue abfiltrirt. Durch das Schütteln mit Aether wurden dann die freigemachten Säuren zum grössten Theile beseitigt, und endlich die abgeschiedene, unter dem Alkohol-Aethergemisch stehende Zuckerlösung mit Kalk übersättigt, der Ueberschuss des Kalkes durch Kohlensäure beseitigt und nach der Filtration zur Krystallisation eingedampft, die dann auch sehr bald und sehr vollkommen eintrat. Der Verf. empfiehlt diesen Process als ein instruktives Beispiel für die Erläuterung der Melassenzusammensetzung. Es kann natürlich keine Rede davon sein, diese umständliche und mit theuren Reagentien arbeitende Methode in die Praxis einzuführen. Bleisalze sind giftig, Alkohol und noch mehr Aether theuer, flüchtig und entzündlich. Jede Methode, die z. B. mit starkem Alkohol experimentirt, muss schon an der nicht zu vermeidenden Verflüchtigung scheitern. (? d. Redakt.) Ein Gleiches gilt von der Anwendung der Weinsäure zur Kalifällung, die hier und da vorgeschlagen wurde. Es bleibt für diese nur die Schwefelsäure übrig. Das schwefelsaure Kali aber ist für sich immer noch zu löslich, 1 Theil in 10 Theilen kaltem Wasser. Es scheidet sich selbst aus ziemlich concentrirter Melassenlösung nur sehr unvollkommen aus und gibt überdies einen so schleimigen Niederschlag, dass man es nur schwer durch Filtration beseitigen kann. Man wollte es mit schwefelsaurer Thonerde verbinden und als Alaun fällen [1]), der indessen ebenfalls noch zu löslich ist, auch Thonerde in die Melasse bringt, die aus solchen organischen Verbindungen nicht zu entfernen ist. Endlich würde man auch zu beträchtliche Mengen schwefelsaure Thonerde zur Fällung brauchen.

Unter diesen Umständen gedachte der Verf. der *Verbindung von schwefelsaurem Kalk und schwefelsaurem Kali* welche sich bekanntlich unmittelbar beim Zusammenbringen von Gyps mit einer Lösung von

1) Vergl. d. Jahresbericht 1876 p. 730.

schwefelsaurem Kali bildet. Diese Verbindung ist einmal sehr unlöslich im Wasser, ferner neutral und führt höchstens Gyps als Verunreinigung ein, welcher, obwohl er in reineren Syrupen natürlich zu vermeiden ist, bei der so wie so schon stark verunreinigten Melasse nicht viel schaden kann, ausserdem aber den Vortheil grosser Billigkeit darbietet. Der Gang der Operationen gestaltete sich unter diesen Umständen folgendermaassen: Die Melasse wurde mit 50 bis 60 Proc. Wasser verdünnt, was unter schwachem Erwärmen geschah. Nach dem Abkühlen setzte man eine dem Kali äquivalente Menge Aetzkalk und endlich die zur Fällung sowohl des Kalis, als des Kalkes nöthige Menge Schwefelsäure zu. Auch diese wurde, um nicht zu zerstörend am Punkte des Einfallens zu wirken, mit der 2 bis 3fachen Menge Wasser verdünnt und gleichfalls die Abkühlung des Gemisches abgewartet. Zur Ermittlung der nöthigen Menge der Reagentien ging eine Aschenanalyse der Melassenprobe voraus, welche in der oben angeführten Art durch Verkohlung u. s. w. durchgeführt wurde. Es trat dann aber noch eine Analyse des Salzrückstandes hinzu, bei der es vor allem auf eine genaue Bestimmung des an Kohlensäure gebundenen Kalis ankam. Auch das an Schwefelsäure gebundene Kali kann wichtig sein. Es addirt sich zu dem aus dem organischsauren Kali durch den Zusatz der Schwefelsäure entstandenen Sulfat. Im Allgemeinen kann man in der Melasse einen Gehalt von 10 Proc. an löslichen Salzen annehmen. Wenn man darin etwa 69 Proc. kohlensaures Kali voraussetzt, geht man im Allgemeinen nicht irre und kann dann den an organische Säuren gebundenen Kaligehalt der Melasse mit 4,7 Proc. in Anschlag bringen. Im Ganzen ging Verf. von dieser Annahme aus. Das Aequivalent der zur Sättigung dieses Kalis nöthigen Schwefelsäure wäre 49; da die käufliche concentrirte Schwefelsäure immer noch etwas Wasser enthält, so kann man 10 Proc. dieses Hydrates (= 2 Aequivalente) als die richtige Menge annehmen. Man könnte natürlich auch die Asche direkt mit Normalsäure sättigen und annehmen, dass man zur Austreibung der organischen Säuren genau so viel Säure braucht als zur Austreibung der Kohlensäure. Dabei würde aber auch das Natronsalz mitgerechnet, und da dieses als Sulfat nicht von Gyps gebunden wird, so ist die Zersetzung des organischsauren Natronsalzes ohne Werth. Von Kalk benutzte man wieder 1 Aeq. = 2,8 Proc. oder, da er meistens unrein, 3 Proc. Statt der hier angewendeten 2 Aeq. Schwefelsäure kann man nach dem Verf. auch der neutralen Melasse nur 1 Aeq. zur Bildung des Kalisulfates zusetzen und dann 1 Aeq. fertig gebildeten Gyps zufügen. Verf. schlug den ersten Weg ein, um durch die Bildung des Gypses gleichzeitig mit dem Kalisulfate innerhalb der Flüssigkeit die Bildung des Doppelsalzes sicher zu stellen. Man spart indessen durch den direkten Gypszusatz die Hälfte der Schwefelsäure und vermeidet auch leichter eine lokale stärkere Anhäufung der Schwefelsäure, die zur partiellen Inversion führen könnte. Der Niederschlag von Kalikalksulfat ist sehr reichlich. Die Melasse verdickt sich dabei stark und erst nach längerem Stehen

setzt sich etwa $^1/_3$ bis $^1/_2$ der Flüssigkeit klar ab. Man braucht darauf aber nicht zu warten, da sich der Rest sehr leicht durch Abfiltriren und Abpressen gewinnen lässt. Es ist ein günstiger Umstand, dass dieses Doppelsulfat stark krystallinisch ist. Die abgepresste Flüssigkeit ist stark sauer; sie wird durch Kalkmilch neutralisirt, der etwaige Ueberschuss von Kalk durch Kohlensäure und Aufkochen beseitigt. Bei dem nun folgenden Abdampfen setzte sich noch etwas Gyps oder vielmehr etwas des Doppelsalzes ab, was ein nochmaliges Abgiessen in eine neue Schale nöthig machte. Schliesslich wurde im Oelbade bis zur starken Fadenprobe abgedampft. Das eintretende Schäumen liess sich durch einen Tropfen Oel leicht in Schranken halten. Die bis zur Fadenprobe eingedickte Masse, in einem auf 40° erwärmten Trockenschranke sich selbst überlassen, höchstens von Zeit zu Zeit etwas umgerührt, ergab nach etwa 8 bis 10 Tagen eine reichliche Krystallisation, welche schliesslich bis zur dickbreiigen Consistenz fortschritt. Liess die Krystallisation allzu lange auf sich warten, so wurde sie bald durch Einrühren einer Prise Rohrzucker hervorgerufen.

Im Laboratorium war es leicht, die Erwärmung der Melasse durch die Reaktion in Schranken zu halten. Im Grossen erschien dies besonders in den heissen Räumen einer Zuckerfabrik schwieriger, wenn man nicht umständliche Kühlvorrichtungen anwenden wollte. Aus diesen Gründen ging der Verf. schliesslich zu einer neuen verbesserten Methode über, welche zwar vielleicht etwas mehr Chemikalien erfordert, die aber dafür wenigstens in Sachsen, Schlesien und der Mark billig zu stehen kommen. Diese Modifikation beruht nämlich auf der *Anwendung der schwefelsauren Magnesia* aus dem Kieserit. Verf. hat bisher nur mit krystallisirtem Bittersalz gearbeitet, meint aber, dass die Zuckerfabriken wohl thun würden, sich die schwefelsaure Magnesia aus dem geschlämmten Kieserit durch Auflösen in warmem Wasser und Abklären herzustellen, vorausgesetzt, dass der Kieserit hinreichend frei von Kochsalz zu erhalten ist. Das bei der Zerlegung entstandene schwefelsaure Kali wird durch Gyps hinweggenommen. Die Flüssigkeit kann hierbei keinen Augenblick eine saure Reaktion annehmen. Man hat nach der Zerlegung einfach eine Magnesia-, statt einer Kalimelasse; die melassensaure Magnesia hindert aber die Krystallisation bedeutend weniger, als das melassensaure Kali. Das Aequivalent des Bittersalzes ist 123; 12,3 Proc. der Melasse an Bittersalz fällen 4,7 Proc. Kali. Es tauchte auch der Gedanke auf, statt 1 Aeq. Bittersalz 2 Aeq. anzuwenden. Auch mit der schwefelsauren Magnesia bildet ja das schwefelsaure Kali ein Doppelsalz, den Schönit oder Pikromerit, der gut ausgebildete Krystalle darstellt. Das erste Aequivalent schwefelsaure Magnesia sollte das melassensaure Kali umsetzen, das zweite sollte mit dem entstandenen schwefelsauren Kali Pikromerit ergeben, den man durch vorsichtiges Abdampfen oder Anwendung sehr concentrirter Lösungen vor dem Zucker zur Krystallisation zu bringen hoffte. Bei der relativ hohen Löslichkeit des Pikromerits blieben

diese Versuche (wie vorauszusehen. d. Redakt.) jedoch ohne Resultat.

Der Gyps zur Bindung des schwefelsauren Kalis kann, nach der Ansicht des Verf.'s, entweder in der Form, wie ihn die Natur liefert, als feinst gemahlener krystallisirter Gyps, oder auch im gebrannten Zustande, indem man eine daraus frisch bereitete Gypsmilch in die Melasse einrührt, oder endlich als fein gepulverter Gussgyps verwendet werden. Ein wesentlicher Unterschied in der Fähigkeit, Kalisulfat anzuziehen, stellt sich dabei nicht heraus. Selbst bei möglichst fein vertheiltem Gyps ist der erhaltene Niederschlag nicht ganz mit Kalisulfat gesättigt, was begreiflich ist, da die Aufnahme nur an der Aussenfläche der Gypskrystalle stattfindet. Es erscheint überhaupt unmöglich, alles Kali auf eine der angegebenen Arten zu eliminiren, vielleicht weil sich bei Anwendung freier Schwefelsäure saures schwefelsaures Kali neben unzersetztem melassensaurem Kali bildet (nach Analogie der Zersetzung des Kochsalzes und des Salpeters durch Schwefelsäure), oder weil bei Anwendung des Bittersalzes das melassensaure Kali nur zum Theil schwefelsaures Kali bildet, das den Rest des Bittersalzes zu Pikromerit bindet. Die Resultate einiger im grössern Laboratoriums-Maassstabe ausgeführten Versuche zeigten, dass man nach dem angegebenen Verfahren 3,16—4,18 Proc. Kali der Melasse entfernen kann. Zwei Versuche in der Fabrik ergaben eine reichliche Ausscheidung des Kalis; da es aber unmöglich war, die Temperatur hinreichend niedrig zu halten, so trat Inversion, in Folge davon schlechtes Kochen und keine Krystallisation ein. Es zeigte sich bei der Analyse, dass die bearbeitete Melasse, die ursprünglich 13 Proc. lösliche Salze ergeben hatte, nur noch 4,65 Proc. im Wasser lösliche Aschenbestandtheile enthielt. Weit günstigere Resultate ergab ein in Klein-Kletschkau bei Schweidnitz angestellter Versuch, hinsichtlich deren Details auf die Originalabhandlung verwiesen werden muss.

O. Kohlrausch[1]) bespricht das Osmoseverfahren und besonders eingehend die in neuerer Zeit aufgetauchten Osmose-Apparate von E. Langen in Cöln a. Rh. A. Wachtel[2]) hielt im deutschen polytechn. Vereine zu Prag einen Vortrag über die Verwerthung der Melasse von den ersten Anfängen der Verwendung derselben in der Fabrikation von Schuhwichse und als Zusatz von Seifen bis zu dem Elutionsverfahren und der Osmose.

Provincialsteuerdirektor v. Jordan[3]) äusserte sich in einem zu

1) Organ des Central-Vereins für Rübenzuckerindustrie in der Oesterreichisch-Ungar. Monarchie, redigirt von Otto Kohlrausch 1877 Septbr. p. 648.

2) A. Wachtel, Organ des Central-Vereins für Rübenzuckerindustrie in der Oesterreichisch-Ungar. Monarchie, redigirt von Otto Kohlrausch 1877 Juni p. 385.

3) Organ des Central-Vereins für Rübenzuckerindustrie in der Oesterreichisch-Ungar. Monarchie, redigirt von Otto Kohlrausch 1877 Juli p. 500.

Magdeburg am 25. Mai 1877 gehaltenen Vortrage über die Osmose und die Elution (und dem Einflusse derselben auf die deutsche Zuckersteuerfrage). Wir geben daraus einen Auszug. Betreffend die Vorfrage, ob das Elutions-Verfahren oder die Osmose, um Zucker aus der Melasse zu gewinnen, zu empfehlen sei, glaubt der Verf., dass für die Elution der Umstand spreche, dass durch dieselbe mehr Zucker gewonnen wird als durch die Osmose, sowie dass die Elution neben dem Zucker einen ausserordentlich werthvollen Dungstoff liefert, wogegen die ganz bedeutenden Anlagekosten der Elution sehr ins Gewicht fallen. Auf der andern Seite, der Osmose, stehen die ungleich geringeren Anlagekosten, geringerer Zuckergewinn und endlich ein Rückstand, der als Dungstoff dem Rückstande bei der Elution keinesfalls an Werth gleichkommt. Hierauf bespricht der Verf. eine Veröffentlichung von Mathée & Scheibler, Halle'sche Maschinenfabrik, betitelt: „Das Osmose-Verfahren zur Gewinnung des Zuckers aus Syrup und Melasse", in welcher es bezüglich der Verbreitung der Osmose heisst:

„Belgien arbeitet allein für 70 Fabriken und etwa 100 oder 400 Apparate; in Frankreich und Holland ist das Verfahren ebenso allgemein eingeführt, und in Deutschland und Oesterreich hat dasselbe sich seit kurzer Zeit in rapider Weise Bahn gebrochen, so dass bald mehr als 300 unserer Osmose-Apparate in den renommirtesten Fabriken in Betrieb sein werden." Der Verf. bemerkt hierzu, dass in der Provinz Sachsen neben Wasserleben drei Fabriken, die das Elutions-Verfahren anlegen, dagegen 32 Fabriken angemeldet sind, die theils schon osmosiren, theils noch im Laufe des Sommers (1877) eventuell in der nächsten Campagne osmosiren wollen. Von diesen 32 Osmosefabriken fallen 2 auf Anhalt, 30 auf die Provinz Sachsen. Verf. bemerkt ferner, dass in Braunschweig noch keine Fabrik das Elutions- und Osmose-Verfahren in Aussicht genommen hat; dass in der Provinz Hannover in den Fabriken Elze, Nordstemmen, Schladen und Ringelheim, also in vier Fabriken, in der nächsten Campagne das Elutions-Verfahren, das Osmose-Verfahren aber in drei Fabriken, Bennigsen, Einbeck und Northeim, eintreten wird, sowie endlich, dass in der Provinz Schlesien bis vor kurzer Zeit weder von Elution, noch von Osmose etwas bekannt war, was nach den heutigen Mittheilungen bezüglich der Osmose zu berichtigen ist.

Ferner heisst es in dem Circular: „Der glänzende Erfolg des Osmose-Verfahrens ist jetzt allgemein bekannt; derselbe lässt sich durch nachfolgende Zahlen constatiren, welche den Durchschnitt der Resultate mehrjähriger Erfahrungen resumiren." Nach dem Verf. ist dieser Satz keineswegs wörtlich zu nehmen, da nach seinen Wahrnehmungen — er hat eine Elutionsfabrik, nämlich Wasserleben, und vier Osmosefabriken besichtigt — sich das Quantum Zucker, welches durch die Osmose aus einem Centner Melasse gewonnen werden kann, aus dem einfachen Grunde jetzt noch nicht bestimmen lässt, weil dazu eine mindestens dreimalige Osmose erforderlich ist, die bis jetzt in keiner Fabrik statt-

gefunden hat. Auch sind einzelne Fabriken, die das Osmose-Verfahren schon eine Zeit lang betreiben, mit den letzten Resultaten nicht so zufrieden gewesen, wie sie es erwartet haben. Man werde es hiernach berechtigt finden, wenn er sowohl vom Standpunkte der Steuerverwaltung, wie vom Standpunkte der Industrie zur Vorsicht mahne. Es ist in dem Publicandum ferner gesagt worden: „Der Betrieb sei ein sehr einfacher und erfordere weder besondere chemische Kenntnisse noch Erfahrung des Personals." Auch mit diesem Satze ist der Verf. nicht einverstanden. Gerade weil das Osmose-Verfahren in der Hauptsache ein mechanisches, gegenüber dem Elutions-Verfahren, welches als ein chemisch-technisches Verfahren insofern zu bezeichnen ist, als dabei der Zucker durch die Verbindung mit Kalk gewonnen wird, und gerade weil wenigstens die Vertreter des Elutions-Verfahrens behaupten, dass auf rein mechanischem Wege kein gleich günstiges Resultat erzielt werden könne, möchte Verf. vor der Annahme warnen, dass man es bei der Osmose mit einem einfachen und nicht einmal chemische Kenntnisse erfordernden Verfahren zu thun habe. Es wird ausserordentlich viel ankommen auf die Untersuchung der Reinheit und chemischen Beschaffenheit des Wassers; das Wasser darf nicht zu viel Salze enthalten, weil man sonst gerade dem entgegenarbeitet, die vorhandenen Salze der Melasse zu entziehen; es muss ferner Werth darauf gelegt werden, dass das Wasser wenig Alkalien enthält, weil die Alkalien ja gerade Melassenbereiter sind; es muss das Wasser wenig Kalk haben, weil sonst der Kalk das Pergamentpapier mit einer Decke versehen würde, welche die Absonderung des Zuckers von den Salzen erschweren müsste. Ferner erfordert bei dem Osmose-Verfahren die Behandlung der Melasse grosse Vorsicht: es kommt an auf die grössere oder geringere Verdünnung der Melasse vor der Osmosirung, auf die Temperatur des Wassers, auf die Dauer der Zusammenhaltung; endlich auf die Frage, ob und welche Chemikalien noch zuzusetzen sind.

Was die Steuerfrage hinsichtlich des durch Osmose oder durch Elution erhaltenen Zuckers betrifft, so gibt der Verf. (resp. Vortragende) über diesen Punkt folgende Aufklärungen. Der im deutschen Zollgebiete erzeugte Zucker ist ein unter dem Gesetz der Steuerpflicht stehender Consumtionsartikel. Durch Elution und Osmose werden notorisch aus demselben Quantum Rüben mehr Zucker gewonnen, als das Gesetz annimmt, welches $12^1/_2$ Ctr. Rüben für nöthig hält, um einen Centner Zucker herzustellen. Durch das Elutions- und Osmose-Verfahren ist also die Basis des Zuckersteuergesetzes vollständig alterirt. Hätte man im Deutschen Reiche eine R ü b e n s t e u e r, dann wäre es vollkommen richtig, zu sagen: „die Rüben sind ja versteuert, wie kann man also daran denken, die Melasse besteuern zu wollen, die aus diesen versteuerten Rüben gewonnen ist?" Man habe aber eben keine Rübensteuer, sondern eine Rübenzuckersteuer; der Modus der Erhebung ist nur der, dass wir das Gewicht der Rüben feststellen und nach der Berechnung, wie viel Zucker aus den Rüben gewonnen werden kann, die

Steuer erheben; ebenso wie eine Spiritussteuer existirt, nichtsdestoweniger aber der Modus der Erhebung auf dem Maischraum beruht. Wenn sich also diese neuen Zuckergewinnungsweisen, wie es scheint, lohnend gestalten, so wird dies den Regierungen die Pflicht auferlegen, sie zu besteuern. Denn sonst läge der Fall vor, dass ein steuerpflichtiger Consumtionsartikel steuerfrei hergestellt werden würde. Und das nicht allein, die Regierung würde von dem auf diese Weise unversteuert erzeugten Zucker in ziemlich gleichem Betrage wie die nicht erhobene Steuer die Bonification bei der Ausfuhr des so gewonnenen Zuckers zahlen müssen. Es würde das ziemlich hinauslaufen auf eine grossartige Prämie, die der Zuckerfabrikation gewährt würde, wobei der Staat auch noch die Steuer verliert, die er bis jetzt von der auf Spiritus verarbeiteten Melasse gezogen hat. Wenn es demnach wohl eine ziemlich sichere Perspective ist, dass der durch Osmose oder Elution gewonnene Zucker besteuert werden muss, so muss Verf. doch bekennen, dass die Frage: wie? noch vollständig in der Luft schwebt, und man sich in dieser Beziehung nur in Möglichkeiten ergehen kann. Für eine allgemeine Erhöhung der Rübenzuckersteuer, die jetzt bekanntlich 80 Pf. per Centner Rüben beträgt, würde sich vielleicht sagen lassen, dass auch diejenigen Fabriken, welche nicht selbst Osmose oder Elution einführen, jedenfalls ihre Melasse künftig höher verwerthen werden und desshalb eine höhere Steuer tragen könnten. Hierbei würde auch noch angenommen werden müssen, dass sich das Elutions- und Osmose-Verfahren auf die Rübenzuckerfabriken beschränken wird; nach den Andeutungen aber, die dem Verf. gemacht wurden, glaubt er das mit völliger Zuversicht nicht in Aussicht nehmen zu können. Es sei nicht unmöglich, dass die Brennereibesitzer nach wie vor Melasse kaufen, zunächst osmosiren und dann den Melasserückstand doch noch auf Branntwein verarbeiten; es ist auch gesagt worden, dass sich ganz besondere Anstalten bilden möchten, die ein Interesse daran finden, Melasse zu beziehen und demnächst zu osmosiren oder Zuckerkalk zu machen. Mit einem Wort, es fehlt nicht an Andeutungen, die zu der Annahme führen, dass sich aus der Fabrikation des Zuckers aus Melasse ein besonderer Gewerbezweig herausbilden und als solcher von der heutigen Zuckerfabrikation abspalten könnte. Gegen die allgemeine Erhöhung der Rübenzuckersteuer liesse sich ferner anführen: dass, wenn das Elutions-Verfahren sich als das vollkommenere bestätigen sollte und es dann kaum möglich sein würde, die Erhöhung der Steuer anders zu bemessen, als nach dem bestmöglichen gewinnbaren Resultat, dann alle Fabriken zur Einführung des Elutions-Verfahrens gezwungen sein würden. An sich wäre in diesem erzwungenen Fortschritt bei der Fabrikation kein Uebelstand zu erkennen, wenn es sich bewährt, dass das Elutions-Verfahren ziemlich bis auf den letzten Rest den Zucker der Melasse entführt; allein nach den bis jetzt gewonnenen Erfahrungen passt eben das Elutions-Verfahren nicht für alle Fabriken; es setzt jedenfalls einen grossartigen Betrieb voraus, und es läge ein positiver Nachtheil darin, wenn man da, wo

die wirthschaftlichen und sonstigen Verhältnisse nicht dazu geeignet sind, blos um der Regelung des Steuerpunktes willen gewissermaassen alle Fabriken zwingen wollte, Elution einzurichten.

Eine zweite Möglichkeit wäre die, dass man sagt: alle Fabriken, die entweder Elutions- oder Osmose-Verfahren haben, werden höher besteuert, die anderen nicht. Dieser Ausweg würde zwei grosse Bedenken in sich bergen, nämlich einmal, ein formell gesetzliches Bedenken, da wohl kaum die Reichsregierung sich entschliessen würde, einen doppelten Rübenzuckersteuersatz gesetzlich zu machen für solche Fabriken, die das eine oder andere Verfahren haben, und für andere, die es nicht haben. Das andere Bedenken aber besteht darin, dass, so weit die Erfahrungen jetzt reichen, die Steuer kaum in gleicher Weise zu normiren sein würde für das Elutions- und für das Osmose-Verfahren, mit Rücksicht auf die geringere Ausbeute an Zucker bei der Osmose. Beseitigt man aber diese beiden Möglichkeiten, so ergibt sich von selbst eine dritte, die zu gleicher Zeit den Fall fassen würde, nämlich, wenn sich besondere Anstalten bilden, die ausserhalb der Rübenzuckerfabrikation liegen; das ist die *Besteuerung der Melasse* selbst. In dieser Beziehung aber, sagt der Verf., seien, um zu einem bestimmten Gedanken über die Höhe der Steuer für den Centner Melasse zu kommen, die Erfahrungen bis jetzt noch viel zu vage und ungenügend. —

J. Newlands[1]) sucht die Verarbeitung der Melasse in rentabler Weise durch sein Alaunverfahren[2]) zu erreichen. Es wird zu dem Ende die Melasse zweien Operationen unterworfen. Die erste Operation besteht darin, dass die Kalisalze in Form von Alaun ausgefällt, und die saure rückbleibende Flüssigkeit mittelst Kalk neutralisirt werden. Die Ausfällung der Kalisalze geschieht auf die Weise, dass die Melasse im kalten Zustande mit einer hinreichenden Quantität von schwefelsaurem Aluminium versetzt wird, um die Bildung von Alaun zu bewirken. Die Mischung der Melasse mit der entsprechenden Quantität schwefelsauren Aluminiums wird durch circa eine Stunde lang fortgesetzt und das Ganze hierauf durch 4 oder 5 Stunden der Ruhe überlassen, bis sich der ausgeschiedene Alaun in Form eines dichten Bodensatzes vollkommen abgesetzt hat. Der Mischtrog ist mit einem mechanischen Rührapparat versehen, um die innige Mengung des Ausfällungsmittels mit der Melasse zu bewirken. Die Hauptpunkte, auf welche man hierbei aufmerken muss, sind folgende: Erstens muss die Mischung bei möglichst niedriger Temperatur vor sich gehen, und zweitens muss die ganze Operation mit der möglichsten Raschheit durch-

1) J. Newlands, Organ des Central-Vereins für Rübenzuckerindustrie in der Oesterreichisch-Ungar. Monarchie, redigirt von Otto Kohlrausch 1877 Nr. 1 p. 28; Stummer's Ingenieur V p. 126.

2) Vergl. Jahresbericht 1876 p. 730. (Nach einem weiteren engl. Patente von Duncan, J. Newlands und A. Newlands — Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 1169 — wird die Melasse mit Aluminiumsulfat oder -phosphat versetzt und nach genügender Digestion mit Kreide zersetzt und filtrirt.)

geführt werden. Was ferner die Neutralisation der rückständigen Melasse anbelangt, so geschieht dies auf die Weise, dass das Mischungsbassin, worin der Alaun ausgeschieden wird, mit mehreren verschieden hoch angebrachten Oeffnungen versehen ist, welche je nach dem Fortschreiten des Ausfällens des Alauns zum Ablassen der darüber stehenden klaren, sauren Flüssigkeit dienen. Diese Flüssigkeit wird sodann in ein zweites Gefäss geleitet, welches mit einem mechanischen Rührapparate versehen ist, und das Cementationsgefäss heisst. Nachdem die ganze Flüssigkeit in dieses Bassin abgeleitet ist, wird in häufigen Intervallen Kalkmilch zugesetzt, bis die Neutralisation fast vollständig durchgeführt wurde. Man kann mittelst einfachen praktischen Hilfsmitteln erkennen, ob die Neutralisation weit genug vorgeschritten ist, wenn man erstens beim Kosten des Produktes findet, dass der Alaungeschmack vollkommen verschwunden ist und wenn zweitens die Flüssigkeit das Lackmuspapier roth färbt. Nachdem auf diese Weise die Neutralisation praktisch vollendet ist, wird die Flüssigkeit ganz auf dieselbe Weise, wie dies sonst üblich ist, der Verdampfung ausgesetzt, um so den Zucker zu gewinnen. Der im vorhergehenden Processe ausgeschiedene Alaun wird ausgewaschen und getrocknet. Es eignet sich hierzu sehr zweckmässig eine kleine Centrifuge. Wenn der Syrup, der behandelt wurde, rein war, so ist auch der Alaunkuchen fast vollständig weiss und hinreichend rein, um in den Handel gebracht zu werden. Hat man jedoch unreinen Syrup behandelt, so muss man den etwas gelblichen Alaun noch ein- oder zweimal umkrystallisiren, um ihn zu einer verkäuflichen Waare zu gestalten. Die Kosten dieses Alaunverfahrens sind so gering, dass dieselben durch den Verkauf des gewonnenen Alauns vollkommen gedeckt werden; ausserdem gestattet diese Methode die vollkommene Ausnützung der Melasse, was, wie bekannt, bei den bisherigen Behandlungsweisen nicht möglich gewesen ist.

Nach einer Mittheilung von Heimann[1]) ist in Dessau eine Fabrik von C. Fleischer eingerichtet worden, in welcher die Melasse mittelst Strontian auf Zucker verarbeitet wird[2]).

Alfred Springer[3]) in Cincinnati, Ohio, lieferte Beiträge zur Untersuchung der Rohzucker.

Ein neues Verfahren zum Behandeln des Zuckers in den Schleudern von Körting[4]) besteht im Allgemeinen darin, dass vermittelst eines ganz besonders sinnreich konstruirten Dampfstrahl-Apparates aus dem heissen Wasser und Dampf eine Art Nebel erzeugt

1) Heimann, Dingl. Journ. CCXXV p. 109.

2) Vergl. die in gleicher Richtung sich bewegenden Vorschläge von Stammer, Jahresbericht 1862 p. 442 und 1863 p. 452.

3) Alfred Springer, Americ. Chemist 1876 VII Nr. 5 p. 203.

4) Zeitschrift des Vereins für die Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reiches 1876 XXVI p. 1029; Organ des Central-Vereins für Rübenzuckerindustrie in der Oesterreichisch-Ungar. Monarchie, redigirt von Otto Kohlrausch 1877 Nr. 5 p. 370.

wird, welcher keine tropfbare Flüssigkeit, sondern nur Dampf in expandirter Form enthält, da sämmtliches heisse Wasser durch den zugeführten Dampf ebenfalls in Dampf verwandelt wird. Dieser Nebel wird in einem Rezipienten aufgefangen und von da durch eine Rohrleitung mit beweglichen Rohren nach den Schleudern geführt, und daselbst mit der zu schleudernden Zuckerlösung in innigste, dieselbe ganz durchdringende Berührung gebracht. Durch einen besonderen Apparat wird bei jeder Trommel heisses Wasser in Staubform eingeführt und ein durchgreifendes Waschen der eingesogenen Luft bewirkt, so dass der in der Luft schwebende Staub nirgends auf die Schleuder Einfluss üben kann. Es ist hier nicht von heissem Dampf die Rede, wie bei der russischen Dampfdecke. Da die Wärme in den Trommeln wegfällt, so ist der Dampfverbrauch nur ein sehr unbedeutender. Die hohe Temperatur des angewendeten Dampfes wird schon durch das Zerstäubtwerden des Wassers gemildert und tritt, was eben verlangt wird, nur warme Feuchtigkeit in Dunstform mit dem Material in Berührung. Aus 100 Pfd. Füllmasse mit 84 bis 85 Polarisation sollen 54 bis 58 Pfund Zucker erzeugt werden. Es soll dies die einfachste und billigste, am wenigsten Zucker kostende Art von Dampfdeckarbeit und die Ausnützung des Dampfes dabei eine vollständige sein. Von übergrosser Wärme, wie sie sonst in den Räumen herrscht, wo mit Dampf gedeckt wird, ist nichts zu verspüren und der Zucker kommt dennoch unmittelbar von der Schleuder zur Mühle. Die Sache selbst, das Decken mit Dampfnebel, ist allerdings nicht neu, sondern nur der eigenthümliche Apparat, den Gebrüder Körting zur Erzeugung des Nebels anwenden und der es möglich macht, die Temperatur, die in der Trommel herrschen soll, nach Belieben jederzeit zu regeln.

Das patentirte Centrifugenverfahren von C. Bögel und D. Fuchs ist nun[1]) ausführlich beschrieben worden und soll mit anderen Systemen, so z. B. mit dem von Fesca[2]) bereits erfolgreich concurriren[3]). C. v. Witzleben erhielt ein D. Reichs-Patent (4. Juli 1877, Classe 89; Nr. 89) für eine Schleuder zur Herstellung von Zuckerprismen oder Tafeln.

Emil Löw[4]) stellte über die Bestimmung der Feuchtigkeit in der Füllmasse eine Reihe von Versuchen an. Der Wassergehalt der Füllmasse wurde bestimmt: 1. Durch Trocknen der Füllmasse mit gut gewaschenem und geglühtem Seesand in Blechkasten von

1) Organ des Central-Vereins für Rübenzuckerindustrie in der Oesterreichisch-Ungar. Monarchie, redigirt von Otto Kohlrausch 1877 Nr. 1 p. 32.

2) Vergl. Jahresbericht 1867 p. 480.

3) B. Horsky (in Freiheitsau) spricht sich (Organ des Central-Vereins für Rübenzuckerindustrie in der Oesterreichisch-Ungar. Monarchie, redigirt von Otto Kohlrausch Nr. 2 p. 101) auf Grund seiner Erfahrungen äusserst günstig über das System von Bögel und Fuchs aus.

4) Emil Löw, Organ des Central-Vereins für Rübenzuckerindustrie in der Oesterreichisch-Ungar. Monarchie, redigirt von Otto Kohlrausch 1877 Mai p. 391.

60 Millim. im Quadrat und 12 Millim. Höhe. 2. Durch Trocknen der Füllmasse in eben solchen Kästchen unter Hinzugabe von 3 bis 4 Cubikcentim. absolutem Alkohol und Durchmischen der Masse behufs Erlangung eines gleichartigen porösen Gefüges. Die Trocknung wurde in einem Dampftrockenkasten bei einer Temperatur von 97° vorgenommen. Die Trocknung der Füllmasse dauert bei beiden Methoden bis zur Erlangung eines constanten Resultates gleich lang. Zu Beginn des Trocknens erhält man stets mit absolutem Alkohol einen höheren Wassergehalt, setzt man aber die Trocknung weiter fort, so sind die Differenzen unbedeutend und man erhält schliesslich in allen Fällen mit Sand etwas höhere Resultate (grösste Differenz 0,09 Proc.). Hat man einmal festgesetzt, bis zu welchem Grad von Genauigkeit man arbeiten will, so müssen sämmtliche Wasserbestimmungen mit gleicher Trocknungsdauer ausgeführt werden, vorausgesetzt, dass die Füllmassen nicht wesentlich verschieden in der Zusammensetzung sind. Nur bei gleicher Trocknungsdauer sind die Resultate zur Betriebscontrole geeignet. Ein Untersuchungsfehler, mit Consequenz durchgeführt, gibt für die Praxis noch immer brauchbare Daten. Die Resultate der Untersuchung sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Trocknung mit absolutem Alkohol			*Trocknung mit Sand*		
	Grm.	Proc. Wasser		Grm.	Proc. Wasser
Blechkasten + Glasstab	19,005		Blechkasten + Glasstab + Sand	34,529	
Blechkasten + Glasstab + Füllmasse . . .	31,886		Blechkasten + Glasstab + Sand + Füllmasse	45,586	
Nach 16-stünd. Trocknen	30,244	12,74	Nach 16-stünd. Trocknen	44,178	12,33
„ 24- „ „	30,238	12,79	„ 24- „ „	44,146	12,62
„ 32- „ „	30,227	12,87	„ 32- „ „	44,119	12,87
„ 40- „ „	30,222	12,91	„ 40- „ „	44,110	12,95
„ 48- „ „	30,217	12,95	„ 48- „ „	44,102	13,02
„ 56- „ „	30,215	12,97	„ 56- „ „	44,100	13,04
„ 64- „ „	30,212 Const. Resultat	12,99	„ 64- „ „	44,096 Const. Resultat	13,08

Zusammenstellung der Füllmasse: 83,10 Proc. Zucker
13,08 „ Wasser
1,88 „ Asche
1,94 „ organ. Nichtzucker
100,00 Proc.

Hinsichtlich der übrigen Versuche verweisen wir auf die Originalarbeit.

W. Riehn[1]) beschreibt die Reinigung der Abgangswässer aus Zuckerfabriken (Wasser aus der Rübenwäsche und der Rohsaftstation, von der Knochenkohlebehandlung und Condensationswasser vom Verkochen des Saftes).

Preisfrage.

Der Verein für die Rübenzuckerindustrie des deutschen Reiches hat einen Preis von 1500 Mark ausgesetzt für ein Instrument, welches, an einem Vacuum- resp. einem mit Luftverdünnung arbeitenden Kochapparat angebracht, jederzeit gestattet, die während des Kochens auftretenden Veränderungen des Dichtigkeitsgrades resp. des Wassergehaltes der in dem Apparat befindlichen Zuckerlösung oder Masse mit solcher Sicherheit abzulesen, dass jeder Siedemeister im Stande ist, nach diesem Instrument den Sud zu führen und abzukochen. Bewerbungsschriften in üblicher Weise mit Motto und Couvert versehen, sind bis 1. Juli 1877 an Fabrikbesitzer Eugen Langen zu Cöln einzusenden.

c) *Rohrzucker.*

Felix Vandermet[2]) (auf Guadeloupe) analysirte westindisches Zuckerrohr und Bagasse[3]). Die Arbeit, die wir im Auszuge mittheilen, bildet einen schätzbaren Beitrag zur (im Ganzen noch spärlich bedachten) Technologie des Rohrzuckers. Es wurden folgende Rohrsorten analysirt:

1. Rothes Rohr mit langen Knoten, sehr gute Sorte, von gutem Boden. 2. Grünes Rohr, Otaïti-Sorte, in Guadeloupe auf sehr armem Boden gezogen. 3. Rohr von gutem Boden, aber auch von lebhafter, durch Regen begünstigter Vegetation wie Nr. 2. 4. Roth gestreiftes Rohr, guter Boden, sorgfältige Bebauung. 5. Zuckerrohr von dem Zubringer der Mühle, einen Durchschnitt des an die Fabrik gelieferten Rohres darstellend. 6. Rothes Rohr, schwacher Durchmesser; diese Art gibt zwar auf das Hektar ein geringeres Erträgniss, widersteht aber mehr als die anderen der Trockenheit. 7. Durchschnittsmuster wie Nr. 5. 8. Erste Schösslinge. 9. Geringeres Durchschnittsmuster. 10. und 11. Rohre, deren Wachsthum aufs Neue zur Zeit des Schneidens begonnen hatte. Die rothen Rohre 1. und 4. liefern auf das Hektar eben so gute Resultate wie die Sorten von Otaïti, deren Anbau viel verbreiteter ist. 12. Rohre, die zur selben Zeit wie die von Nr. 5 und 7 der Tabelle I an die Fabrik geliefert wurden und die deshalb eine ähnliche Zusammensetzung haben müssen. 13. Rohre, entsprechend einer Mischung von unter dem Einfluss von starkem Regen gewachsenen Rohren und von sogenannten kreolischen Rohren, einer Art, die sich stark entwickelt und wenig Zucker besitzt. 14. Rohre von Guadeloupe, die vor vier Tagen geschnitten und wegen schlechten Wetters in Haufen liegen gelassen worden waren. Die Enden eines jeden Schaftes waren auf 5 bis 6 Centimeter, oder $^1/_5$ der Länge verdorben. 15. Rohre einer Vegetation mit starkem Regen und ohne Sonne.

1) W. Riehn, Zeitschrift des Vereins für die Rübenzuckerindustrie 1877 p. 51; Organ des Central-Vereins für Rübenzuckerindustrie in der Oesterreichisch-Ungar. Monarchie, redigirt von Otto Kohlrausch 1877 Januar p. 8.

2) Felix Vandermet, Journ. des fabric. de sucre 1877 XVIII Nr. 29; Organ des Central-Vereins für Rübenzuckerindustrie in der Oesterreichisch-Ungar. Monarchie, redigirt von Otto Kohlrausch 1877 Octbr. p. 734.

3) Jahresbericht 1865 p. 496; 1870 p. 398.

Tabelle I.

100 Kilogrm. Zuckerrohr	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Zucker	18,073	14,297	17,420	16,177	15,167	16,088	15,889	15,635	12,045	13,590	12,551
Glucose	0,167	0,282	0,308	0,132	0,266	0,141	0,279	0,180	0,297	0,675	0,675
Wasser	72,240	75,490	71,800	72,160	73,025	71,270	74,380	73,290	73,100	74,800	75,770
Asche	0,284	0,315	0,297	0,234	0,315	0,360	0,382	0,378	0,540	0,405	0,405
Organische Stoffe	0,326	0,949	1,161	0,188	0,173	0,484	0,181	0,588	0,682	0,432	0,400
Cellulose	8,910	7,667	9,012	11,109	11,054	11,657	9,129	9,979	13,476	10,098	10,199
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000
Grade Baumé des erhaltenen Saftes	11,2	10,1	11,8	10,3	9,8	10,5	10,3	10,3	8,3	9,3	8,7
Dichtigkeit	1,0840	1,0754	1,0892	1,0760	1,0730	1,0787	1,0768	1,0760	1,0612	1,0691	1,0641
Reinheits-Quotient[1] des Saftes	96,8	83,5	90,00	97,4	94,00	93,5	96,1	92,6	87,1	89,2	86,60
Organischer " des Saftes	1,82	6,64	6,66	1,16	1,14	3,00	1,13	3,44	5,66	3,17	3,18
Glucose- " des Saftes	0,92	1,97	1,77	0,816	1,75	0,875	1,75	1,15	2,46	4,96	5,37
Salz- " des Saftes	1,57	2,20	1,69	1,44	2,05	2,28	2,40	2,41	4,48	2,97	3,22

1) Der Reinheits-Quotient ist nach der Dichtigkeit berechnet.

Zur Vervollständigung führt der Verf. die Analysen einiger Rohre an, die unter abnormen Verhältnissen gewachsen oder unter ungünstigen Umständen an die Fabrik geliefert worden sind.

Tabelle II.

100 Kilogrm. Zuckerrohr	12	13	14	15
Zucker	12,487	9,341	9,755	8,182
Glucose	0,660	0,666	1,179	1,753
Wasser	77,570	79,670	75,250	80,750
Asche	0,346	0,171	0,517	0,450
Organische Stoffe . . .	0,733	1,981	0,708	0,964
Cellulose	8,204	8,171	12,591	7,901
	100,000	100,000	100,000	100,000
Grade Baumé des erhaltenen Saftes	8,3	7,5	7,5	7,00
Dichtigkeit	1,0612	1,0549	1,0549	1,0511
Reinheits-Quotient des Saftes	88,8	75,50	78,80	70,80
Organischer „ „ „	5,97	21,19	7,26	11,78
Glucose- „ „ „	5,39	7,13	12,08	21,42
Salz- „ „ „	2,82	1,83	5,30	5,50

Verf. analysirte ferner *verschiedene Theile* des *nämlichen* Rohres und zwar des Otaïtirohres. Die Proben wurden genommen: 1) Aus einer Pflanzung von Guadeloupe, wo der Boden arm und die Vegetation unter dem Einfluss eines sehr häufigen Regens sehr lebhaft ist. 2) Das zweite ist ein Durchschnittsmuster von Rohren ersten Triebes von einer Pflanzung mit wohlgepflegtem Anbau (*Grande terre*). 3) Das dritte ist ebenfalls der „*Grande terre*“ entnommen, und zwar einer Pflanzung, die einen sehr guten Boden besitzt. Wenn man die Reinheits-Quotienten der vier Theile eines gleichen Rohres vergleicht, so findet man, dass die weisse Spitze nicht fähig ist, krystallisirbaren Zucker zu geben, dass die unteren und mittleren Theile fast von gleicher Zusammensetzung sind und dass der obere Theil da, wo er an die weisse Spitze rührt, sehr arm ist. Dies zeigt den Vortheil, welchen man hätte, wenn man 2 bis 3 Knoten des oberen Theiles noch als weisse Spitze nehmen wollte, d. h. also, wenn man als belaubten Theil des Rohres noch diese Zahl Knoten mit abschnitte. Man erhielte dann ein zur Fabrikation des Zuckers geeignetes Rohr von einer dem mittleren Theile entsprechenden Zusammensetzung und eine weisse Spitze, die an Zucker und Glucose 5 bis 6 Kilogrm. auf 100 Kilogr. Rohr enthalten würde und fähig wäre, Saft zum Brennen zu liefern. Die Resultate der Untersuchung siehe *Tabelle III.*

Tabelle III.

100 Kilogrm. Zuckerrohr	Muster Nr. I Durchschnitts-Durchmesser 48 Mm. Durchschnitts-Gewicht eines Rohres 4,4 Kilogrm. Ganze Länge 2,60 Meter				Muster Nr. II Durchschnitts-Durchmesser 43 Mm. Durchschnitts-Gewicht eines Rohres 2,96 Kilogrm. Ganze Länge 2,65 Meter				Muster Nr. III Durchschnitts-Durchmesser 44 Mm. Durchschnitts-Gewicht eines Rohres 3,2 Kilogrm. Ganze Länge 2,60 Meter			
	Weisse Spitze 0,40 Met.	Oberer Theil 0,525 M.	Mittlerer Theil 1,05 Met.	Unterer Theil 0,525 M.	Weisse Spitze 0,45 Met.	Oberer Theil 0,525 M.	Mittlerer Theil 1,05 Met.	Unterer Theil 0,525 M.	Weisse Spitze 0,40 Met.	Oberer Theil 0,55 Met.	Mittlerer Theil 1,10 Met.	Unterer Theil 0,55 Met.
Zucker	1,914	7,790	14,055	14,700	2,461	12,822	17,403	17,938	3,793	13,349	18,090	18,579
Glucose	2,367	0,945	0,207	0,175	3,500	1,053	0,103	0,103	1,330	0,819	0,152	0,146
Wasser	85,580	78,930	74,650	74,050	83,307	75,540	72,270	71,180	84,050	76,890	70,420	68,920
Asche	0,630	0,477	0,293	0,180	0,607	0,293	0,293	0,202	0,482	0,473	0,302	0,491
Organische Stoffe	1,560	1,975	0,385	0,371	0,622	0,592	0,480	0,170	0,380	0,352	0,320	0,305
Cellulose	7,949	9,883	10,410	10,524	9,403	9,700	9,847	10,442	9,965	9,517	10,716	11,559
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000
Grade Baumé des Saftes	4,0	6,9	9,2	9,5	5,0	9,1	11,0	11,3	3,7	9,3	11,6	12,0
Dichtigkeit	1,0286	1,0503	1,0683	1,0706	1,0360	1,0675	1,0827	1,0850	1,0260	1,0691	1,0876	1,0909
Reinheits-Quotient des Saftes	30,7	68,8	92,7	94	30,4	85	96	96	65,4	95	95	92,1
Organ. Quotient des Saftes	61,5	25	2,7	2,5	24,9	4,7	2,74	0,85	10	2,71	1,76	1,63
Glucose-Quotient des Saftes	123	12	1,45	1,2	140	8,5	0,60	0,57	35	6,30	0,84	0,78
Salz-Quotient des Saftes	32,9	6	2	1,22	24	2,3	1,67	1,11	12,7	3,64	1,66	2,63

Die Arbeit der *doppelten Pressung mit Wasserzusatz*, die bei der Rübe mit Erfolg angewandt wird, ist in einigen Fabriken von Guadeloupe erst während der Campagne 1876 in Anwendung gebracht worden. Schon vor 1870 war diese Arbeit in der Colonie versucht worden, leider waren jedoch diese Versuche von Mechanikern geleitet worden, die nicht die nöthigen Kenntnisse besassen, um die chemische Zusammensetzung des Saftes zu beurtheilen, und die der Ansicht waren, dass der Wasserzusatz beim Nachpressen eine Menge Wasser zu verdampfen gäbe, was sich durch den höheren Ertrag an Zucker nicht bezahlt mache. Ausserdem sollte die stärkere Pressung einen Saft liefern, welcher rasch invertirenden Zucker und eine viel grössere Menge organischer Stoffe und auflösbarer Salze als der Saft erster Pressung enthielte. Durch einige Analysen würde man jedoch leicht sich überzeugt haben, dass die Mengen Glucose, organischer Stoffe und Salze auf 100 Zucker in dem Safte erster und zweiter Pressung genau dieselben sind, wie ich dies durch zahlreiche Versuche feststellen konnte. Die Nachpressung mit Wasserzusatz wurde jedoch verworfen, und die Colonie musste viele Jahre hindurch einer Arbeit entbehren, die dazu berufen war, ihr Gedeihen zu bringen. Nachstehend gibt der Verf. die Aufstellung einer Reihe von Analysen von Zucker und Glucose, die in dem Safte erster und zweiter Pressung bei einander entsprechenden Proben enthalten sind.

	Zuckerrohrsaft erster Pressung			*Zuckerrohrsaft* zweiter Pressung (mit 25 bis 30 Proc. Wasser)		
	Dichtigkeit	Zucker	Glucose	Dichtigkeit	Zucker	Glucose
Muster Nr. 1	1,075	18,35	0,71	1,0285	7,27	0,22
„ „ 2	1,076	19,24	0,44	1,0285	7,23	0,13
„ „ 3	1,072	18,42	0,45	1,0235	4,406	0,25
„ „ 4	1.077	20,32	0,50	1,0295	7,41	0,25
„ „ 5	1,076	18,70	0,33	1,0350	8,80	0,28
„ „ 6	1,076	18,74	0.44	1,0280	7,05	0,22
„ „ 7	1,073	17,94	0,33	1,0300	6,86	0,15
„ „ 8	1,075	17,94	0,75	1,0210	4,67	0,15
„ „ 9	1,068	16,25	0.44	1,0370	8,067	0,22
„ „ 10	1,057	12,69	1,31	1,0260	6,237	0,33
„ „ 11	1,061	14,86	0,75	1,0310	6,95	0,33
„ „ 12	1,061	12,59	1,75	1,0290	5,75	0,75
„ „ 13	1,069	16,57	0,66	1,0370	9,09	0.26

Glucose-Quotient 3,97. (Glucose bezogen auf 100 Zucker.)

Erste Pressung.

Durchschnittlicher Gehalt an Zucker	17,124
„ „ „ Glucose	0,677

Zweite Pressung.

Durchschnittlicher Gehalt an Zucker	6,905
„ „ „ Glucose	0,272

Glucose-Quotient 3,94.

Die Vortheile des Nachpressens sind aus folgender Zusammenstellung ersichtlich, welche die Menge des auf 100 Kil. Rohr in der Bagasse zurückgebliebenen Zuckers angibt:

Bagasse erster Pressung Kilogrm.	Bagasse zweiter Pressung Kilogrm.	Differenz Kilogrm.
3,130	1,103	2,027
2,723	1,180	1,543
3,028	1,485	1,543
2,590	1,009	1,581
2,836	1.261	1,575
2,944	1.467	1,477
2,315	1,713	1,602
3.010	1,330	1,670
2,074	0,910	1,164
2,481	1.049	1,332
3,519	1,777	1,742

Durchschnitt 1,568 Kilogr.

Durch die Nachpressung mit Wasserzusatz beträgt das Mehr an Zucker 1,5 bis 1,6 auf 100 Kilogrm. Rohr, und da in der Praxis 11 bis 12 Proc. durch die Mühle erhaltener Zucker gegen 9 Proc. Zucker aller Produkte liefern, so sieht man, dass diese 1,5 Kilogrm. einen Ertrag von 1,1 bis 1,2 Kilogrm. darstellen würden, d. i. einen Ertragsüberschuss von 12 bis 15 Proc. des ursprünglichen Gewichts. Eine dritte Pressung dagegen würde wahrscheinlich gar keinen Vortheil ergeben, die Menge des daraus gewonnenen Zuckers würde nicht den Kosten der Abdampfung, Pressung u. s. w. entsprechen. Die Berechnung ergibt, dass, wenn man noch 32 Wasser zu 32 Bagasse hinzufügte, die dritte Pressung nur 0,67 liefern würde. —

Arno Behr[1]) (in Jersey City, N. J.) fand Aconitsäure im Safte des Zuckerrohres und des Colonialrohzuckers. Eine Reihe von Arbeiten hat uns über die meisten Bestandtheile des Rübensaftes und Rohzuckers aufgeklärt und das Vorkommen von sowohl definirten organischen Stoffen, wie: Oxalsäure, Citronensäure, Aepfelsäure, Asparaginsäure, Asparagin, Betaïn, Arabinsäure, Dextran zusammen mit Zucker kennen gelehrt. Dagegen ist man über die Natur der den Zucker im Zuckerrohrsaft und Colonialrohzucker begleitenden organischen Substanzen noch fast völlig im Unklaren. Von neueren Arbeiten über diesen Gegenstand ist nur die werthvolle Untersuchung von Icery bekannt, welche sich auf das Vorkommen gewisser, wenig definirter, eiweissartiger Stoffe im frischen Zuckerrohrsafte erstreckte. Von älteren Angaben ist hier nur die von Payen zu erwähnen, der im reifen Otahaiti-Zuckerrohr neben eiweissartigen, fetten, färbenden u. a. Stoffen Oxalsäure, Essigsäure und Aepfelsäure fand. Es schien dem Verf. nun von grossem Interesse, diese organischen Begleitstoffe des Zuckers im Colonialrohzucker näher

1) Arno Behr, Americ. Chemist VII Nr. 8 p. 288; Chemic. News 1877 XXXV Nr. 902 p. 104; Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVIII Nr. 6 et 7 p. 336; Zeitschrift des Vereins für die Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reiches 1877 p. 111; Organ des Central-Vereins für Rübenzuckerindustrie in der Oesterreichisch-Ungar. Monarchie, redigirt von Otto Kohlrausch 1877 Nr. 4 p. 283; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 351; Dingl. Journ. CCXXV p. 109.

zu studiren. Was zunächst das Vorkommen der Oxalsäure betrifft, so kann Verf. dasselbe nur bestätigen. Verf. hat diese Säure in Rohzucker des verschiedensten Ursprunges nach folgendem Verfahren leicht nachweisen können. Circa 200 Gramm Rohzucker werden in wenig Wasser gelöst und bis zum Entstehen eines starken, flockigen Niederschlages mit Alkohol versetzt. Nach einigem Stehen wird der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, in wenig schwacher Salzsäure gelöst und filtrirt. Zusatz von essigsaurem Ammoniak lässt dann mehr oder minder rasch den charakteristischen Niederschlag von oxalsaurem Kalk entstehen.

Zur näheren Untersuchung schien dem Verf. ein Material besonders geeignet, das unter dem Namen Melado in grossen Mengen von Westindien hier eingeführt wird. Es ist einfach stark eingedickter Zuckerrohrsaft, der in grosse Fässer gegossen wird und hierin durch Auskrystallisiren von Zucker grösstentheils erstarrt. Er enthält also alle wesentlichen Bestandtheile des Rohrsaftes, mit Ausnahme der durch die Defecation daraus entfernten und der durch das Einkochen veränderten oder neu entstandenen Stoffe. Um die Nichtzuckerstoffe mehr zu concentriren, wurde in einer Centrifuge der Syrup von den Zuckerkrystallen getrennt und ersterer allein in Arbeit genommen. Derselbe wurde stark verdünnt, etwas mit Essigsäure angesäuert und mit essigsaurem Blei gefällt. Der gut filtrirende, kleinflockige Niederschlag wurde gut ausgewaschen und in Wasser suspendirt mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Säure im Filtrat von Schwefelblei wurde nach Verjagung des Schwefelwasserstoffs zur Hälfte mit Ammoniak gesättigt, stark concentrirt und dann die andere Hälfte zugefügt. Bei mässiger Concentration krystallisirte ein saures Ammoniaksalz in warzigen Krusten, das durch Waschen mit 50procentigem Sprit von der dunklen Mutterlauge leicht befreit werden konnte. Dieses Salz, mehrfach umkrystallisirt, wurde mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterliess beim Verdunsten die Säure als schneeweisse Substanz, bestehend aus warzenförmig gruppirten, sehr kleinen Nadeln. Die bei 100° C. getrocknete Säure schmolz bei 172—173° C. und gab bei der Analyse Zahlen, die zur Formel $C_6H_6O_6$ führten. Das Kalksalz aus der Säure durch Sättigen mit $CaCO_3$ dargestellt, wurde bei langsamem Abdampfen in kleinen, wohl ausgebildeten Krystallen erhalten. Es hatte die Formel $(C_6H_3O_6)_2Ca_3 + 6H_2O$. Zur Darstellung des Silbersalzes wurde die Lösung des sauren Ammoniaksalzes mit Ammoniak neutralisirt und heiss mit Silbernitrat gefällt. Die dickflockige Niederschlag verwandelte sich beim Trocknen auf dem Filter in ein krystallinisches Pulver, bestehend aus mikroskopischen Täfelchen. Das Salz zersetzte sich im Tiegel bei mässigem Erhitzen unter Feuererscheinung und starkem Aufblähen. Die Analyse gab die Formel $C_6H_3O_6Ag_3$. Was den Gehalt des Melado an Aconitsäure betrifft, so fand Verf. bei einer Operation, wo er die Ausbeute bestimmte, ohne den Verlust durch Umkrystallisiren des sauren Ammoniaksalzes und die sonstigen Manipulationen in Anschlag

zu bringen, 0,149 Proc. Säure in Melado. Nachdem die Natur der Säure einmal erkannt war, war es leicht, sie in anderen Produkten nachzuweisen. So enthielt das an organischen und unorganischen Salzen reiche Absüsswasser der Knochenkohlefilter der Raffinerie beträchtliche Mengen davon. Gewisse Rohzucker, die in Cuba aus eingedickter Melasse dargestellt waren, gaben mit Wasser eine eigenthümlich trübe Lösung. Das Mikroskop zeigte, dass diese Trübung verursacht wurde durch kleine, hübsch ausgebildete Krystalle, scheinbar Rhomboëder. Bei der Verarbeitung dieser Zucker sammelten sich die Krystalle in grosser Menge in den Sackfiltern an, welche die rohe Zuckerlösung zur Abgabe mechanischer Unreinigkeiten zu passiren hat. Durch Waschen und Schlämmen waren die Krystalle ziemlich rein zu erhalten und erwiesen sich als aconitsaurer Kalk. Derselbe ist, einmal auskrystallisirt, ungemein schwer in Wasser löslich.

Wenn es nach diesem Allen auch wahrscheinlich war, dass die in verschiedenen Zuckern gefundene Aconitsäure ein wirkliches Produkt der Zuckerrohrpflanze und normal im Safte enthalten sei, so war doch der Einwurf möglich, sie könne durch Gährung oder durch die Behandlung mit wenig Aetzkalk, welcher der Saft vor dem Einkochen meistens unterworfen wird, entstanden sein. Dass durch die Einwirkung von Kalk auf Invertzucker, woran man zunächst denken kann, keine Aconitsäure entsteht, davon hat Verf. sich durch direkte Versuche überzeugt. Andererseits ist ihm durch die Vermittelung des Herrn Matthiessen frischer, mittelst Phenol conservirter Zuckerrohrsaft von Cuba zugegangen, aus welchem er durch das Blei- und saure Ammoniaksalz die Säure in ihrer charakteristischen Form leicht abscheiden konnte. Zum Schluss möchte Verf. nur noch darauf hinweisen, wie der Citronensäure, dem normalen Begleiter des Zuckers in der Zuckerrübe, die Aconitsäure im Zuckerrohr entspricht. Beide Säuren, nur durch ein H_2O von einander unterschieden enthalten im Molekül 6 Atome Kohlenstoff wie die Componenten des Rohrzuckers. Ihr Auftreten wird also wahrscheinlich in einem nahen Zusammenhange mit dem des Zuckers stehen. Die folgenden Formeln zeigen die nahen Beziehungen dieser Stoffe: $C_6H_6O_6$ Aconitsäure, $C_6H_8O_7$ Citronensäure, $C_6H_{12}O_6$ Zucker. —

W. Eathhorne Gill[1]) will die Reinigung des Zuckerrohrsaftes durch den elektrischen Strom bewirken.

V. Gayon[2]) hat wahrgenommen, dass der rohe Rohrzucker mit der Zeit an krystallisirbarem Zucker verliert, während gleichzeitig die Menge der inaktiven Glycose zunimmt. Aus seinen Versuchen

1) W. Eathhorne Gill, Journ. des fabric. de sucre 1877 XVIII Nr. 20; Organ des Central-Vereins für Rübenzuckerindustrie in der Oesterreichisch-Ungar. Monarchie, redigirt von Otto Kohlrausch 1877 Septbr. p. 646.

2) V. Gayon, Compt. rend. LXXXIV p. 606; Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVIII Nr. 6 et 7 p. 324; Monit. scientif. 1877 Mai p. 547; Chemic. News 1877 XXXV Nr. 907 p. 155; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 735.

schliesst der Verf., dass die Feuchtigkeit dabei eine Rolle spielt; der Verlust ist der absorbirten Wassermenge proportional. Beim Aufbewahren feuchten Zuckers in zugeschmolzenen Röhren findet dieselbe Umwandlung statt. Sie ist von Kohlensäureentwickelung begleitet und also wahrscheinlich durch eine Gährung veranlasst.

J. Wilhelm[1]) (in Pittsburg) liess sich ein Verfahren der Raffination des Zuckers (in der Union) patentiren, welches darauf hinausläuft, dass man mit Kalk scheidet und den Kalk durch Stearinsäure entfernt (diese Methode wurde von mir[2]) 1859 in Vorschlag gebracht und von Stammer[3]) im Grossen versucht, wobei zufriedenstellende Resultate erzielt wurden. R. W.). Eastes[4]) schlägt zur Scheidung des Zuckerrohrsaftes Chlorschwefel vor. Diese Verbindung hat die Eigenschaft die Eiweisskörper zu coaguliren. Verf. hat seine Versuche gleichzeitig mit Beibehaltung des gewöhnlichen Verfahrens vorgenommen. Die Resultate der vergleichenden Versuche ergaben, dass das Verfahren Eastes um 10 Proc. mehr Zucker lieferte. Das 1. Produkt hat denselben Handelswerth mit dem auf gewöhnliche Weise gewonnenen, das 2. Produkt hingegen wurde um 3 Pfd. Strlg. per Tonne höher verkauft. —

Gustav Flourens[5]) (in Haubourdin, Nord) erhielt für eine wissenschaftliche Arbeit über die Fabrikation des Kandiszuckers von der *Société d'Encouragement* in Paris eine Platinmedaille.

H. Fudakowski[6]) lieferte Beiträge zur Kenntniss der Galactose. Es sei daraus angeführt, dass durch verdünnte Schwefelsäure der Milchzucker 1 Molek. Wasser aufnimmt und sich in zwei Zuckerarten von gleicher Zusammensetzung spaltet, die der Verf. vorläufig als α- und als β-Zucker bezeichnet. Ersterer, die Galactose gibt Schleimsäure, letzterer ist Traubenzucker.

A. Villiers[7]) macht Mittheilungen über die Melizitose. Dieses von Berthelot zuerst in der Manna von Briançon aufgefundene Kohlehydrat hat der Verf. in einer Manna wieder aufgefunden, welche von *Alhagi Maurorum*, einem mit Dornen versehenen Strauche aus der Familie der Leguminosen in Lahore stammte. Dieses Manna ist in Persien sehr häufig und wird dort als Abführmittel und auch als Nahrungsmittel unter dem Namen Turanjbin benutzt. Die Untersuchung wurde

1) J. Wilhelm, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 717.
2) Jahresbericht 1859 p. 343.
3) Jahresbericht 1859 p. 346.
4) Eastes, The sugar cane 1877 Nr. 8; Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen 1877 II 1 p. 32.
5) Bullet. de la soc. d'encouragement 1877 Juillet p. 375.
6) H. Fudakowski, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1876 p. 42; Americ. Chemist 1876 VII Nr. 1 p. 24.
7) A. Villiers, Compt. rend. LXXXIV p. 35; Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVII Nr. 3 p. 98; Chem. Centralbl. 1877 p. 179.

auf Veranlassung Berthelot's[1]) ausgeführt. Die Melizitose erhielt der Verf. in Form gut ausgebildeter Krystalle, deren Form und Zusammensetzung, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ er bestimmte. Eine Vergleichung der Eigenschaften und Reaktionen mit denen der Melizitose ergab die Identität beider. Ausserdem wurde in derselben Manna auch die Gegenwart von Rohrzucker nachgewiesen. Berthelot knüpft an vorstehende Notiz und über die Constitution der Isomeren des Rohrzuckers einige Bemerkungen. Verf. weist zuvörderst auf die interessante Thatsache hin, dass die Melizitose, welche von ihm zuerst in den Ausschwitzungen einer Conifere in Frankreich aufgefunden worden ist, nun auch als Exsudationsprodukt einer Leguminose in Afghanistan wiedergefunden wurde, was jedenfalls auf eine weitere Verbreitung dieser Zuckerart im Pflanzenreiche hindeutet, ähnlich wie bei der Mykose oder Trehalose, welche zuerst im Mutterkorne und dann vom Verf. in den Ausschwitzungen einer Echinopsart nachgewiesen wurde. Ferner ist die gleichzeitige Anwesenheit von Rohrzucker und Melizitose in demselben Gewächse beachtenswerth, insofern als sich darauf einige Vermuthungen über die Entstehung der beiden isomeren Zuckerarten gründen lassen. Nach des Verf.'s Theorie der Saccharosen, d. i. derjenigen Kohlehydrate, welche die Zusammensetzung des Rohrzuckers haben, sind diese eine Art gemischter Aether, welche durch Vereinigung zweier polyatomigen Alkohole, nämlich zweier isomeren Glykosen unter Elimination von Wasser entstehen. Die gewöhnliche Saccharose (Rohrzucker), die Melitose und die Lactose (Milchzucker) liefern in der That durch Spaltung zwei verschiedene Glykosen. Von diesem Gesichtspunkte aus ist es bemerkenswerth, dass das Spaltungsprodukt der Melizitose ebenso wie das der Trehalose nur eine Zuckerart, nämlich Traubenzucker ist; wenigstens scheint dies aus den vergleichenden Messungen des Rotationsvermögens hervorzugehen. Diese Identität der beiden regenerirten Glykosenmoleküle lässt die Trehalose und die Melizitose mit dem gewöhnlichen Aether vergleichbar erscheinen, welche durch Association zweier Moleküle desselben Alkohols entsteht. Wenn ferner die Identität der von den genannten beiden Saccharosen gelieferten Glykosen als definitiv nachgewiesen angesehen wird, so dürfte man daraus schliessen, dass zwei Moleküle derselben Glykose auf mehrere verschiedene Arten miteinander verbunden sein können. Um dies specieller zu entwickeln, geht Verf. von der Annahme aus, nach welcher die Glykose ein complexer mehratomiger Alkohol ist, welcher zugleich die Rolle eines 5-atom. Alkohols und eines einatomigen Aldehydes spielt, eine Ansicht, welche Verf. bereits 1862 ausgesprochen hat. Wenn nun ein zweites Glykosemolekül, identisch mit dem ersten, damit verbunden werden soll, so kann dies auf verschiedene Weisen geschehen, je nach der Funktion, welche diese

1) Berthelot, Compt. rend. LXXXIV p. 38; Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVII Nr. 3 p. 101; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 233; Chem. Centralbl. 1877 p. 179.

Moleküle bei ihrer Vereinigung übernehmen. Es resultirten hieraus drei verschiedene isomere Typen, nämlich: 1. Ein *gemischter Aether*, welcher entsteht, wenn beide Moleküle in ihrer Funktion als Alkohole reagiren, und welcher zwei Mal die Rolle eines Aldehyds und 8 Mal die Rolle eines Alkohols spielen kann. Im Einklange mit der Theorie der gemischten Funktionen, welche Berthelot im Jahre 1855 aufgestellt und in seiner Chimie organique fondée sur la synthese II. 24 und 149 etc. entwickelt hat. Nach dieser Hypothese können die 5 alkoholischen Wassermoleküle verschiedene Rollen spielen, z. B. die Rolle primärer, secundärer, tertiärer Alkohole etc., wodurch eine grössere Anzahl isomerer vermischter Aether entstehen kann, je nachdem die Association der beiden Glykosemoleküle auf Kosten des einen oder des anderen in ihnen enthaltenen Wassermoleküles stattfindet. — 2. Ein *gemischter Aldehyd*, wenn jedes der beiden Glykosemoleküle die Funktion eines Aldehydes spielt unter Abscheidung der Elemente des Wassers H_2O_2. Man erhält dann einen Körper, welcher einmal die Rolle eines Aldehydes spielt gerade wie seine Erzeuger: er würde nach Art des Zimmtaldehydes entstehen, der von dem Aethyl- und Benzylaldehyd derivirt, oder auch nach Art des Crotonaldehydes, welcher von zwei Molekülen des gewöhnlichen Aldehydes derivirt. Ein solcher Aldehyd wird sich zu gleicher Zeit als ein mehratomiger Alkohol verhalten, welcher 10 Mal Alkohol ist (oder 5 Mal in dem Falle, wenn einer der Alkohole dem anderen subordinirt ist). — 3. Ein *Aetheraldehyd*, wenn das eine Glykosemolekül die Aldehydfunktion und das andere die Alkoholfunktion ausübt. Ein solcher Körper würde 1 Mal Aldehyd und wahrscheinlich 9 Mal (oder 4 Mal) Alkohol sein. Es würde leicht sein, diese Relationen durch Formeln nach der von dem Verf. angenommenen Schreibweise oder auch nach der atomistischen Schreibweise auszudrücken; er zieht es indess vor, solche Formeln nicht aufzustellen, weil diese nach seiner Ansicht die Allgemeinheit der Deductionen verdunkeln und die wahren wissenschaftlichen Theorien unter dem trügerischen Schleier eines illusorischen und nicht in Wahrheit begründeten Symbolismus maskiren. Hiernach sei klar, dass durch Verbindung von 2 Mol. derselben Glykose, je nachdem diese als Aldehyd oder als Alkohol auftreten, drei verschiedene Typen isomerer Saccharosen entstehen können. Von diesen drei Typen sind der erstere (gemischter Aether) und der dritte (Aetheraldehyd) allein fähig, ihre Erzeuger durch einfache Hydratation unter dem Einflusse von Säuren oder Fermenten zu reproduciren. Weit grösser würde die Zahl der Isomeren oder vielmehr Metameren sein, wenn man von zwei verschiedenen Glykosen ausging, und ebenso würde die obige Erklärung auch dann noch genügen, wenn eine dieser Glykosen selbst durch verlängerte Einwirkung von Säuren veränderlich und allmälig in gewöhnliche Glykose überführbar ist. Verf. geht indess hierauf nicht näher ein, sondern begnügt sich damit, die Existenz mehrerer isomeren Saccharosen, z. B. Trehalose und Melizitose, als Derivate einer und derselben Glykose dargethan zu haben. —

Preisausschreiben.

Der *Conseil général* von *Guadeloupe* hat einen Preis von 100,000 Frcs. (= 80,000 Mark) ausgeschrieben für ein neues zweckmässiges Verfahren zur Gewinnung des Zuckers aus dem Zuckerrohr, welches mindestens 14 Proc. Zucker (Rohzucker? d. Redakt.) zu gewinnen erlaubt (das Zuckerrohr enthält durchschnittlich gegen 18 Proc. Zucker, von welchem nach dem üblichen Verfahren aber nicht viel mehr als 8 Proc. gewonnen werden).

d) *Allgemeines über Zucker. Saccharimetrie.*

Im Anschluss an seine Untersuchungen über die Löslichkeit der Magnesia in Zuckersäften[1]), aus welchen hervorgeht, dass unter gewissen Bedingungen die Magnesia entweder als solche oder als Carbonat in den Zuckersäften gelöst bleibt, veröffentlichte H. Pellet[2]) die Resultate ähnlicher mit Thonerde gemachter Versuche.

	In 100 Cubikcentim. Lösung gefällte Thonerdemenge
1. Lösung von Aluminiumsulfat gefällt mittelst Ammoniak . .	0,253 Grm.
2. Lösung von Aluminiumsulfat gefällt mittelst Ammoniak in Gegenwart von 5 Grm. Zucker	0,225 Grm.
3. Lösung von Aluminiumsulfat gefällt mittelst Ammoniak in Gegenwart von 25 Grm. Zucker	0,183 Grm.

Im zweiten Falle verblieben somit 11 Proc., im dritten 27,6 Proc. Thonerde in Lösung.

J. W. Gunning und L. Serrurier[3]) (in Amsterdam) theilen ihre Beobachtungen und Erfahrungen über die Umwandlung der Saccharose in reducirenden Zucker während der Raffination mit, wobei sie auf die Arbeiten von A. Girard[4]) und Durin[5]) Rücksicht nehmen. Die Verff. ziehen aus ihren Arbeiten den Schluss, dass die Glycose des Rohrzuckers keineswegs, wie behauptet wurde, optisch unwirksam sei, sondern dass deren Drehungsvermögen mit dem des Invertzuckers übereinstimmen. A. Gawalovski[6]) bespricht den Nachweis der Glycose in Rohrzucker enthaltenden Flüssigkeiten (vergl. Seite 728).

A. Schnacke[7]) (in Gera) empfiehlt das von Wasserlein in

1) Jahresbericht 1877 p. 678.
2) H. Pellet, Journ. des fabric. de sucre 1877 p. 189; Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen 1877 Juni p. 310.
3) J. W. Gunning und L. Serrurier, Journ. des fabric. de sucre 1877 XVIII Nr. 33; Monit. scientif. 1877 Dec. p. 1247; Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen 1877 Sept. p. 689; Organ des Central-Vereins für Rübenzuckerindustrie in der Oesterreichisch-Ungar. Monarchie, redigirt von Otto Kohlrausch 1877 Oct. p. 783.
4) Jahresbericht 1876 p. 748.
5) Jahresbericht 1876 p. 746.
6) A. Gawalovski, Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie in Böhmen 1877 II p. 49.
7) A. Schnacke, Dingl. Journ. CCXXII p. 462.

Berlin construirte Saccharimeter zu Zuckerbestimmungen und zwar wegen seines billigen Preises (54 Mark) und der mit ihm zu erzielenden Genauigkeit. Léon Laurent[1]) (in Paris) construirte ebenfalls ein neues Saccharimeter, welches vor den Apparaten von Cornu und Dubosq den Vorzug haben soll, die Unsicherheit in dem Ablesen auf ein Minimum zu reduciren. C. Scheibler[2]) zeigt in einer längeren Abhandlung über den Werth der saccharimetrischen Methoden, dass das von der französischen Steuerbehörde gehandhabte System der Steuerabmessung bezüglich des Rendements des Rohzuckers[3]), darin bestehend, dass man die Asche des Rohzuckers mit Schwefelsäure bestimmt und den 5fachen Betrag der Asche von dem durch Polarisation gefundenen Zuckergehalt abzieht, ein fehlerhaftes ist, da nicht die krystallisirbaren Salze, sondern die gummösen, der Krystallisation unfähigen Stoffe es sind, welche Melasse bildend wirken. Genaue Resultate gibt nur das Scheibler'sche Verfahren[4]) durch Auswaschen mit einer essigsauren Zucker-Alkohollösung.

H. Pellet und L. Pasquier[5]) stellten Versuche an über den optischen Einfluss des Asparagins (der Rübensäfte) auf die saccharimetrische Bestimmung. Im vorigen Jahre haben P. Champion und H. Pellet[6]) gezeigt, dass das im Rübensaft enthaltene Asparagin bei der optischen Zuckerbestimmung von gewissem Einfluss sein kann und es gelang ihnen in der Essigsäure ein Mittel zur Aufhebung des Rotationsvermögens des Asparagins zu finden. Die Verff. stellten nun Versuche an über das Verhalten des Asparagins in Fällen, wo bei Gegenwart von Glycose die Rohrzuckerbestimmung mittelst Inversion vorgenommen werden muss und fanden, dass das Asparagin durch die Einwirkung der bei der Inversion angewendeten Salzsäure die Polarisationsebene stark rechts dreht (während es in wässriger oder alkalischer Lösung linksdrehend ist). Um diesen Uebelstand, der bei der Analyse, wie aus ihren Versuchen hervorgeht, erhebliche Differenzen herbeiführen kann, zu beseitigen, haben beide Chemiker die oben empfohlene Anwendung von Essigsäure im Ueberschusse nach erfolgter Neutralisation der Salzsäure mittelst kohlensaurem Natron versucht und gefunden, dass die Essigsäure auch in diesem Falle das Drehungsvermögen des Asparagins aufhebt. Mit Rücksicht

---

1) Léon Laurent, Dingl. Journ. CCXXIII p. 608.

2) C. Scheibler, Zeitschrift für die Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reiches 1876 p. 676; Dingl. Journ. CCXXIII p. 551; Americ. Chemist VII Nr. 8 p. 310.

3) Vergl. Jahresbericht 1876 p. 766.

4) Jahresbericht 1872 p. 513; 1873 p. 568.

5) H. Pellet und L. Pasquier, Journ. des fabric. de sucre 1877 XVIII Nr. 18; Monit. scientif. 1877 Nr. 480 p. 1074; Organ des Central-Vereins für Rübenzuckerindustrie in der Oesterreichisch-Ungar. Monarchie, redigirt von Otto Kohlrausch 1877 Sept. p. 640; Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen 1877 August p. 378.

6) Vergl. Jahresbericht 1876 p. 756.

auf die Resultate ihrer Versuche empfehlen nun die Verff. folgenden Gang für die Polarisation von Rübensäften, welche neben Rohrzucker auch Asparagin und Glycose enthalten könnten: 1. 100 Cubikcentim. Saft werden mit 10—20 Cubikcentim. Bleiessig gefällt, man filtrirt, untersucht im Saccharimeter und reducirt die beobachtete Drehung auf 100 Cubikcentim. Normalsaft. 2. Man setzt 50 Cubikcentim. des filtrirten Saftes 10—15 Cubikcentim. gewöhnlicher Essigsäure zu, verdünnt auf 100 Cubikcentim., polarisirt, verdoppelt das Resultat und vergleicht es mit dem gewonnenen. Differiren die beiden Resultate nicht, so kann die Inversion in gewohnter Weise vorgenommen werden. War aber die Drehung im zweiten Falle stärker oder schwächer als die zuerst beobachtete, so rührt die Differenz wahrscheinlich von Asparagin her, und die Inversion muss folgendermaassen geschehen: Man verdünnt 100 Cubikcentim. des mit Bleiessig geklärten Saftes mit 10 Cubikcentim. Salzsäure, erhitzt auf 70°, lässt erkalten, nimmt hievon 50 Cubikcentim. und neutralisirt mit kohlensaurem Natron. Hierauf setzt man Essigsäure zu, filtrirt im gegebenen Falle, verdünnt auf ein bestimmtes Volum und polarisirt. Als Rechtsdrehung, mit welcher man die gefundene Linksdrehung nach den Tabellen von Clerget vergleicht, wird jene genommen, die man in dem ursprünglichen mit Essigsäure versetzten Saft beobachtet hat.

H. Pellet[1]) suchte den Einfluss der Alkalinität verschiedener Substanzen auf das Rotationsvermögen des Zuckers zu ermitteln[2]). Verschiedene Autoren, welche sich mit diesem Gegenstande beschäftigt haben, sind zu abweichenden Resultaten gelangt. Bodenbender nimmt an, dass die Alkalien auf das Rotationsvermögen proportional ihrem chemischen Aequivalente wirken und dass

	Beobachtet	Berechnet
1 Th. Kalk wirkungslos macht	1,12 Th. Zucker	—
„ Baryt „ „	0,426 „ „	0,410
„ Strontian „ „	0,597 „ „	0,605

wonach 28 Thle. Kalk, 76,76 Baryt und 51,7 Strontian das gleiche Gewicht Zucker, nämlich 31,35 Thle. unwirksam machen würden. Für Kali berechnet sich 1 Theil = 0,69 Zucker und für Natron 1 Theil = 1,00 Thle. Zucker. — Sostmann hat gezeigt, dass das kohlensaure Natron in concentrirten Flüssigkeiten stärker auf das Rotationsvermögen einwirkt als in verdünnten. Die Resultate des Verf. sind folgende:

1) H. Pellet, Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVIII p. 250; Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen 1877 II December p. 61; Chem. Centralbl. 1877 p. 709.

2) H. Pellet beschreibt ausführlich eine Methode der Analyse des saturirten Rübensaftes (vergl. Journ. des fabric. de sucre XVII p. 49; Organ des Central-Vereins für Rübenzuckerindustrie in der Oesterreichisch-Ungar. Monarchie, redigirt von Otto Kohlrausch V p. 774; Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen 1877 I 3. Heft p. 155).

Einfl. von 1 Grm. folgender Substanzen:	auf Zuckerlösungen von 17,3 Proc.	auf Zuckerlösungen von 5,4 Proc.
Kohlens. Natron	0,132	0,040
Kryst. phosphors. Natron .	0,036	0,016
Natron (Na_2O)	0,450	0,14
Ammoniak (NH_3)	0,085	0,073
Kohlens. Ammoniak . . .	0,067	0,040
Kali (K_2O)	0,50	0,17
Kohlens. Kali	0,065	0,044
Kalk	1,00	0,9
Baryt	0,43	0,19

Aus diesen Zahlen ergibt sich, dass keine Relation zwischen der Einwirkung der Alkalien auf den Zucker und ihrem Aequivalente existirt.

C. Neubauer[1]) theilt die Ergebnisse seiner Arbeit über Bestimmung der Dextrose neben der Levulose (auf indirektem Wege) mit. Bekanntlich findet man den Gehalt an Zucker in einem Liter Flüssigkeit auf optischem Wege nach der Formel:

$$C = A \frac{a}{L}$$

worin A die Drehungsconstante des fraglichen Zuckers, a den beobachteten Ablenkungswinkel und L die Länge der Beobachtungsröhren bedeutet. Setzt man in dieser Formel C = 10, so erlaubt dieselbe auch den Drehungswinkel a für eine Lösung zu berechnen, die im Liter 10 Grm. Zucker, also 1 Proc. enthält. Für die Levulose, deren specifische Drehung gewöhnlich bei 15° C. zu 106 und deren Drehungsconstante zu 943,4 angenommen wird, ergibt sich mithin der Drehungswinkel für eine einprocentige Lösung, wenn man in einer 100 Millim. langen Röhre beobachtet, nach der folgenden Rechnung:

$$10 = 943{,}4 \frac{a}{100}$$

$$a = \frac{10}{9{,}434}$$

zu $\measuredangle$ 1,06.

Eine einprocentige Lösung von Levulose bewirkt also eine Drehung von — 1,06°, wenn in 100 Millim. langer Röhre bei gelbem Licht beobachtet wird, woraus sich leicht die Drehungswinkel für jede beliebige Concentration berechnen lassen. In derselben Weise findet man den entsprechenden Drehungswinkel für eine einprocentige Lösung von Dextrose nach der Formel:

$$10 = 1773 \frac{a}{100}$$

$$a = \frac{10}{17{,}73}$$

1) C. Neubauer, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 827; Chemic. News 1877 XXXV Nr. 913 p. 217.

zu 0,564°, wenn in 100 Millim. langer Röhre beobachtet wird und wenn man die specifische Drehung der Dextrose zu 56,4 und die Drehungsconstante derselben zu 0,773 nach Hoppe-Seyler für gelbes Licht annimmt.

Hat man demnach in einer Flüssigkeit, die Levulose und Dextrose gleichzeitig enthält, z. B. im Weinmost, auf chemischem Wege die Gesammtmenge des Zuckers bestimmt und ausserdem den Drehungswinkel dieser Flüssigkeit in 100 Millim. langer Röhre für gelbes Licht festgestellt, so genügen diese Daten, um die vorhandenen Mengen von Levulose und Dextrose nach der Methode der indirekten Analyse zu finden. Angenommen, man habe den Zuckergehalt eines Mostes zu 20 Proc. nach Fehling gefunden, so würde diesem Zuckergehalte, wenn allein Levulose vorhanden wäre, nach obiger Formel eine Drehung von — 21,2° zukommen. Da der gefundene Drehungswinkel stets weniger betragen wird, sobald Levulose und Dextrose gleichzeitig vorhanden sind, so muss eine Menge der in der Flüssigkeit enthaltenen Dextrose der Differenz zwischen dem berechneten und gefundenen Drehungswinkel entsprechen. Die Berechnung ergibt sich einfach aus Folgendem. Die Differenz der Drehungsconstanten der Levulose und der Dextrose verhält sich zu der Drehungsconstante der Dextrose, wie sich die zwischen dem berechneten und dem gefundenen Drehungswinkel bestehende Differenz zu der vorhandenen Menge von Dextrose verhält.

Führt man diese Rechnung unter Zugrundelegung folgender bisher gebräuchlichen Grössen aus:

Specifische Drehung der Levulose	= — 106
Drehungsconstante „ „	= 943,4
Specifische Drehung der Dextrose	= + 1773
Differenz zwischen der Drehungsconstante der Levulose und der Dextrose = (— 943,4) + (+ 1773)	= 2616,4

so ergibt sich in beliebigen Mengen von Dextrose und Levulose die vorhandene Menge der ersteren nur mit annähernder Richtigkeit. Dasselbe ist der Fall, wenn man mit Beibehaltung der angegebenen Werthe für die Levulose, für die Dextrose neuere von Tollens ermittelte Werthe (spec. Drehung 51,1 und Drehungsconstante 1883,3) in die Rechnung einführt. Da auch in diesem Falle die berechneten Mengen von Dextrose nur annähernd richtig sind, die Bestimmungen von Tollens über die der Dextrose zukommenden Werthe aber keinen Zweifel mehr lassen, so kann das mangelhafte Resultat der Rechnung nur in den für die Levulose angenommenen Werthen (specifische Drehung — 106 und Drehungsconstante 943,4) seinen Grund haben.

Durch wiederholte Bestimmungen fand Verf. in der That, und zwar aus der verschiedenen Drehung des Invertzuckers, mit Zugrundelegung der von Tollens für die Dextrose ermittelten Werthe, dass der Levulose nicht die specifische Drehung von —106, sondern nur von

—100 für gelbes Licht zukommt und mithin ihre Drehungsconstante nicht zu 943,4, sondern zu 1000 bei 14° C. angenommen werden muss. Mit Zugrundelegung dieser Werthe:

Specifische Drehung der Dextrose	+	53,1
Drehungsconstante der Dextrose		1883,3
Specifische Drehung der Levulose	—	100
Drehungsconstante der Levulose		1000
Differenz zwischen der Drehungsconstante der Dextrose und der der Levulose (+1883,3) + (—1000)	=	2883,3

berechnen sich die folgenden Drehungswinkel für 1 bis 9 procentige Lösungen beider Zuckerarten und zwar für 14° C. in 100 Millim. langer Beobachtungsröhre:

				Levulose	Dextrose
1 Proc.	Entsprechender	Drehungswinkel		— 1,00°	+ 0,531°
2 „	„	„		— 2,00°	+ 1,062°
3 „	„	„		— 3,00°	+ 1,593°
4 „	„	„		— 4,00°	+ 2,124°
5 „	„	„		— 5,00°	+ 2,655°
6 „	„	„		— 6,00°	+ 3,186°
7 „	„	„		— 7,00°	+ 3,717°
8 „	„	„		— 8,00°	+ 4,248°
9 „	„	„		— 9,00°	+ 4,779°

Nehmen wir hiernach zum Beispiel an, ein Most enthalte 8,6 Proc. Levulose und 6,4 Proc. Dextrose, zusammen also 15 Proc. Zucker; wäre diese ganze Zuckermenge als Levulose vorhanden, so hätte ein Drehungswinkel dieses Mostes in 100 Millim. bei 14° C. nach obiger Tabelle —15° betragen müssen, während er, der Mischung entsprechend, nur zu (—8,6)— (+3,398) = —5,202° gefunden wird. Es muss demnach eine der Differenz zwischen dem berechneten Drehungswinkel und dem gefundenen

$$(-15) - (-5{,}202) = -9{,}798^{\circ}$$

entsprechende Menge von Dextrose vorhanden sein. Diese entsprechende Menge Dextrose ergibt sich nun aus folgender Rechnung: die Differenz der Drehungsconstanten der Levulose und der Dextrose (2883,3), verhält sich zu der Drehungsconstante der Dextrose (1883,3), wie sich die zwischen dem berechneten und dem gefundenen Drehungswinkel findende Differenz —9,798° zu der vorhandenen Menge von Dextrose verhält.

$$2883{,}3 : 1883{,}3 = 9{,}798 : x$$
$$x = 0{,}65 \quad 317 \times 9{,}798$$
$$x = 6{,}4 \text{ Proc.}$$

Ueber das Nähere dieser indirekten Bestimmungsmethode, über ihre Verwerthung zum Verfolg der Veränderungen, welche der Rohrzucker während der Gährung erleidet, sowie über den Gehalt der Trauben und Moste an Dextrose und Levulose in verschiedenen Vegetationsprodukten wird Verf. demnächst ausführlich berichten.

F. Hoppe-Seyler[1]) ermittelte das Drehungsvermögen der Glycose, die aus dem Harn eines Harnruhrkranken stammte und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt worden war. Sie war aschelos. Ihr Drehungsvermögen war für D = 56,4° und änderte sich weder mit der Zeit, noch mit der Concentration, noch endlich mit der Temperatur, wenigstens nicht zwischen 46 und 200 Gr. im Liter.

B. Tollens hat seine Arbeiten über die specifische Drehung des Rohrzuckers[2]) fortgesetzt[3]). Die Reindarstellung des Rohrzuckers wurde in folgender Weise vorgenommen: Käuflicher weisser Kandiszucker wurde im Wasserbad in möglichst wenig Wasser gelöst und nach dem Krystallisiren gepresst, darauf wieder in wenig Wasser bei möglichst niederer Temperatur gelöst und nach dem Krystallisiren und Pressen diese Operation noch einmal wiederholt. So gereinigter Zucker wurde bei etwa 30° wochenlang über Schwefelsäure getrocknet und vor seiner Verwendung durch Erhitzen einiger Gramme auf 100° die Ueberzeugung gewonnen, dass das Gewicht hiebei konstant blieb: Der Zucker war gänzlich aschenfrei und frei von Invertzucker. Die Polarisationen wurden ausschliesslich mittelst des grossen Wild'schen Polaristrobometers bei 20° angestellt. Aus den Versuchsreihen ersieht man, dass die specifischen Drehungen mit steigendem Procentgehalte der Lösung an Zucker abnehmen, wenn auch weniger als bei der Glycose. So beträgt $(\alpha)^D$ (specifische Drehung) bei 3,8202 Grm. Zucker in 100 Grm. Lösung $(P) = 65,719°$, dagegen ist bei $P = 69,2144$ $(\alpha)^D = 64,480$. Tollens stellt folgende zur direkten Anwendung bei 17,5° geeignete Formeln auf:

1. für Lösungen von $P = 5 - 18$

$$(\alpha)^D = 66,7268 - 0,015534\ P - 0,000052396\ P^2$$

2. für Lösungen von $P = 18 - 69$

$$(\alpha)^D = 66,3031 + 0,015016\ P - 0,0003981\ P^2$$

Nach Formel 2 berechnet sich für $(\alpha)^D$ für 100 procentige Lösung $(P = 100)$ oder reinen Rohrzucker im festen trockenen Zustand die Zahl 63,9°. Der Verf. hat ferner auch die Biot'schen Versuche mit geschmolzenem Zucker nachgeahmt und ist hiebei zu folgenden Ergebnissen gekommen: 300 Grm. Rohrzucker + 100 Grm. Wasser wurden auf die von Biot angegebene Weise geschmolzen, abgedampft und in ein aus Glasplatten (Objektträgern) gebildetes Kästchen gegossen, worauf die Dimensionen ($l = 0,435$ Decim.) desselben gemessen und an einer andern gleichzeitig in ein Bechergläschen gegossenen und erstarrten

1) F. Hoppe-Seyler, Zeitschrift für analyt. Chemie 1875 p. 305; Americ. Chemist 1876 VI Nr. 10 p. 395; Bullet. de la soc. chim. XXVI Nr. 3 p. 143.

2) Jahresbericht 1876 p. 781.

3) B. Tollens, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 1403; Dingl. Journ. CCXXVI p. 327; Organ des Central-Vereins für Rübenzuckerindustrie in der Oesterreichisch-Ungar. Monarchie, redigirt von Otto Kohlrausch 1877 Novbr. p. 813; Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen 1877 II 2 p. 89.

Menge des Zuckers die Dichte desselben als 1,52749 durch Wägung in Benzin bestimmt wurde. Das Polarisiren bot Schwierigkeiten und grosse Ungenauigkeit, weil wohl wegen nicht völliger Gleichartigkeit der Masse die Interferenzstreifen zwar zu verminderter Intensität, aber nicht zum Verschwinden gebracht werden konnten. Es ergab sich

$$(\alpha)^D = \frac{\alpha}{l \times d} = \frac{34^\circ\ 38{,}7'}{0{,}4735 \times 1{,}52749} = 46{,}909^\circ.$$

Die Lösung von 9,5699 dieses Zuckers zu 91,6704 Grm. Flüssigkeit zeigte ein specifisches Gewicht 1,0405 und eine Drehung von 5° 12,45′ in 100 Millim.- Rohr, woraus nach

$$\frac{5^\circ\ 12{,}45' \times 91{,}6704}{9{,}5699 \times 1 \times 1{,}0392} = 48{,}001^\circ = (\alpha)^D \text{ sich berechnet.}$$

Es zeigte also auch hier der Zucker in Lösung eine nicht unbedeutend stärkere Drehung als im festen Zustand. Uebrigens ist, abgesehen von der Ungenauigkeit der Ablesung die so erhaltene Zahl für $(\alpha)^D$ des festen Rohrzuckers nicht verwendbar, indem bekanntlich der bis zur Verdampfung des Wassers erhitzte Rohrzucker bedeutende Veränderungen erleidet, was sich nicht nur durch die stark gelbe Farbe und das verminderte Rotationsvermögen $(\alpha)^D$ (von 66—67° auf 48°), sondern auch durch das erlangte starke Reduktionsvermögen für Kupferoxyd, welches die Lösung der geschmolzenen Masse zeigte, dokumentirte.

Den nämlichen Gegenstand behandelt eine Arbeit von M. Schmitz, welcher auf Veranlassung Landolt's eine Reihe von Beobachtungen über die Drehung von Rohrzuckerlösung in folgender Weise ausführte: Schmitz reinigte den Rohrzucker dadurch, dass er eine siedend heisse filtrirte Lösung von 1 Kilogrm. Kandiszucker in $^1/_2$ Kilogrm. Wasser mit 2 Kilogrm. absolutem Alkohol versetzte, und unter häufigem Umrühren erkalten liess. Der hierbei als Krystallmehl sich abscheidende Zucker wurde zur Entfernung von Invertzucker erst mit verdünntem dann starkem Alkohol ausgewaschen und zuletzt bei 60° getrocknet. Der Zucker hatte einen Aschengehalt von 0,009 Proc. und reducirte nicht im mindesten die Fehling'sche Lösung. Die Versuche wurden mit Hilfe von 3 verschiedenen Polarisationsapparaten (Wild, Laurent und Mitscherlich) in ungleich langen Röhren (bis zu 1 Meter Länge) ausgeführt. Schmitz[1]) findet ebenfalls, dass das specifische Drehungsvermögen des Rohrzuckers mit steigender Verdünnung der Lösung in nicht unerheblichem Grade zunimmt. Für eine Verminderung der Concentration (= Gramme Zucker in 100 Cubikcentim. Lösung, $c = p \cdot d$, worin p = Menge des Zuckers in Grammen in 100 Grm. Lösung und d = specifisches Gewicht bei 20° bezogen auf Wasser von 4°) von

1) M. Schmitz, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 1414; Organ des Central-Vereins für Rübenzuckerindustrie in der Oesterreichisch-Ungar. Monarchie, redigirt von Otto Kohlrausch 1877 Novbr. p. 823; Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen 1877 II 2 p. 90.

85,5432 auf 2,0107 vermehrt sich dasselbe von 65,62° auf 66,802° also um mehr als 1°. Schmitz gelangt auf Grund der gemachten Beobachtungen zu folgender Gleichung:

$$(\alpha) = 64,156 + 0,051596.9 - 0,00028052.\ q^2$$

worin q = der Menge des in 100 Grm. Zuckerlösung enthaltenen Wassers. Nach dieser Formel ist die specifische Rotation des Rohrzuckers im wasserfreien Zustande bei der Temperatur 20° C. $(\alpha) =$ 64,156°. Für die Zwecke der Saccharimetrie hat Schmitz Formeln berechnet, welche die Veränderlichkeit der specifischen Rotation mit wechselnder Concentration c d. h. die Anzahl der Gramme Zucker in 100 Cubikcentim. Lösung darstellen. Die Gleichung

$$1.\quad (\alpha)^D = 66,453 - 0,00123621.\ c - 0,000117037\ c^2$$

umfasst die Veränderlichkeit der specifischen Drehung des Zuckers innerhalb der Concentration $c = 85,6895$ bis $c = 10,3994$; für schwächere Lösungen gilt Formel

$$2.\quad (\alpha)^D = 66,639 - 0,0208195.\ c + 0,00034603\ c^2.$$

R. Sachsse[1]) arbeitete über die quantitative Bestimmung von Dextrose und Invertzucker. Im vorigen Jahre beschrieb der Verf.[2]) ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung reducirender Zucker mit Hülfe einer alkalischen Jodquecksilberlösung. Die damals zur Feststellung des Wirkungswerthes der Quecksilberlösung benutzte Dextrose war aus dem sogenannten chemisch reinen Traubenzucker des Handels bereitet worden. Letzterer ist ein ziemlich wasserhaltiges Präparat, das beim Zerreiben fast breiförmig wird. Um dieses Wasser zu entfernen, wurde daher zunächst die feuchte zerquetschte Masse so lange mit immer erneuten Mengen absoluten Alkohols behandelt, bis sie sich in eine vollkommen trockene pulverförmige Substanz verwandelt hatte. Dieselbe wurde dann zweimal aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Die erhaltenen Krystalle waren vollkommen weiss, schmolzen indess immer noch unter Wasserverlust im Luftbade bei 100°. Das moleculare Rotationsvermögen der bei 100° getrockneten Substanz für den gelben Strahl wurde zu 54,6° nach rechts bestimmt. Hiernach sowie nach der Art der Darstellung musste man die Substanz für rein halten (die Arbeit von Tollens, nach welcher das moleculare Rotationsvermögen der wirklich reinen Dextrose zu 53,1 anzunehmen ist, erschien erst später) und trug kein Bedenken, sie den weiteren Bestimmungen zu Grunde zu legen. Wie früher mitgetheilt, wurde gefunden, dass 40 Cubikcentim. der alkalischen Jodquecksilberlösung durch 0,1501 Dextrose reducirt werden. Im Winter 1876/77 im Begriff seine Methode zur quantitativen Bestimmung reducirender Zucker auf einem anderweiten Untersuchungsgebiete anzuwenden, controlirte der Verf. den früher gefundenen

1) R. Sachsse, Sitzungsber. der Naturf. Ges. in Leipzig 1877 p. 22; Chem. Centralbl. 1877 p. 471; Chemic. News 1877 XXXVI Nr. 919 p. 10; Bayer. Bierbrauer 1877 Nr. 17 p. 247.

2) Jahresbericht 1876 p. 762.

Wirkungswerth der Quecksilberlösung nochmals an chemisch reiner Dextrose, die, aus Invertzucker nach der Methode von Schwarz dargestellt, endlich nach monatelangem Stehen vollkommen weiss und wasserfrei aus der sauren alkoholischen Flüssigkeit auskrystallisirt war. Hierbei fand er eine andere Zahl wie früher, die er nunmehr auf Grund der vielfältigen, sogleich mitzutheilenden Controlebestimmungen für die richtige halten muss. Die frühere Angabe, dass 40 Cubikcentim. der nach Vorschrift bereiteten Jodquecksilberlösung durch 0,1501 Dextrose reducirt werden, ist also irrthümlich, und es muss daher das Präparat, welches bei diesen Bestimmungen angewandt wurde, trotz der zweimaligen Umkrystallisation aus absolutem Alkohol immer noch unrein gewesen sein. Zur Prüfung der Reinheit der aus Invertzucker erhaltenen Dextrose wurde der Zuckergehalt gleichzeitig mit Hülfe der Fehling'schen Flüssigkeit bestimmt. Die Bestimmungen mit Hülfe der letzteren wurden stets gewichtsanalytisch ausgeführt, wobei das ausgeschiedene Kupferoxydul schliesslich in Oxyd übergeführt und als solches gewogen wurde. Die Ueberführung des Oxyduls in Oxyd geschieht leicht und ohne Verlust, wenn man das erstere nach dem Verbrennen des Filters recht lange ($^1/_2$ Stunde lang) bei offenem Tiegel glüht, dann mit Salpetersäure befeuchtet und auf dem Wasserbade, beziehentlich zuletzt im Luftbade, so lange trocknet, bis das grüne basische Salz zum Vorschein kommt. Letzteres lässt sich dann ohne zu spritzen bei bedecktem Tiegel durch weiteres Glühen in Oxyd überführen. Verf. hat anfangs versucht die von Löwe vorgeschlagene Glycerin-Kupferoxyd-Natronlösung anzuwenden und in einigen Fällen sehr gute (99,7 Proc. des angewandten Zuckers), in anderen trotz aller Vorsicht und genauen Einhaltung der Regeln zu hohe Resultate (bis 106,3 Proc.) erhalten, so dass er zuletzt zu der ursprünglichen Fehling'schen Lösung zurückkehrte. Er berichtet nun über eine Anzahl von einzelnen Bestimmungen, aus denen sich als Mittelzahl 0,1342 Grm. Dextrose ergibt, welche genau 40 Cubikcentim. der nach Vorschrift bereiteten alkalischen Jodquecksilberlösung reduciren. Man könnte vielleicht geneigt sein, die Differenz, welche zwischen dieser mit Dextrose aus Invertzucker erhaltenen Zahl, und der früher mit Hülfe von Dextrose aus Stärkezucker gewonnenen besteht, als Andeutung einer zwischen beiden Zuckern bestehenden Verschiedenheit aufzufassen. Dass dies nicht der Fall ist, wird Verf. gelegentlich einer später zu veröffentlichenden anderweiten Untersuchung beweisen. Diese Differenz kann lediglich hervorgerufen sein durch einen, trotz zweimaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol und trotz dem nahezu richtigen Rotationsvermögen, dem früheren Präparat anhaftenden Gehalt eines nicht reducirenden Körpers. Die Zahl 0,1072, welche der Verf. früher als Reduktionswerth des Invertzuckers für 40 Cubikcentim. Quecksilberlösung angegeben hat, bleibt natürlich von den vorstehenden Erörterungen unberührt, und es bleibt somit auch die früher erwähnte Möglichkeit erhalten, durch Combination des Feh-

ling'schen Verfahrens mit der Quecksilbermethode Gemische von Dextrose und Invertzucker zu analysiren.

F. Strohmer und A. Klauss[1]) führten eine vortreffliche analytische Arbeit über die Methoden der Bestimmung der Dextrose mit besonderer Berücksichtigung der Methode von R. Sachsse aus, aus welcher hervorgeht, dass die letztgenannte Methode in ihrer Anwendung auf die Prüfung von Stärkezucker viel zu hohe, demnach unbrauchbare Resultate liefert, dass man dagegen mit Fehling's Lösung, in richtiger Weise angewendet, annähernd richtige Zahlen erhält. Sachsse[2]) gibt zu vorstehender Arbeit einige berichtigende Bemerkungen.

W. E. Halse und J. Steiner[3]) berichten über einen optisch unwirksamen Zucker. Die Verff. hatten eine Flüssigkeit aus einem Schiffe, welches Rohrzucker aus den englischen Kolonien geladen hatte zu untersuchen. Dieselbe verhielt sich wie eine Lösung von Zucker in Seewasser, war dunkelbraun gefärbt, hatte einen süsssalzigen Geschmack und einen melassenähnlichen Geruch. Die Analyse ergab 42,50 organische Substanz, 51,75 Wasser und 5,75 Asche. Die Asche bestand aus den mineralischen Substanzen des Meerwassers und denen des löslichen Theiles der Zuckerasche. Die Flüssigkeit wurde mit basisch essigsaurem Blei geklärt, das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt und das Filtrat in der üblichen Weise geprüft. Es reducirte zwar die Kupferlösung in dem Maasse, wie es einem Zuckergehalte von 7,70 Proc. entspricht, zeigte aber keine Einwirkung auf das polarisirte Licht. Dasselbe Resultat erhielt man mit der ungeklärten Flüssigkeit. Bezüglich der Natur des Zuckers lässt sich entweder annehmen, dass er eine Mischung von Lävulose und Dextrose oder Lävulose und Saccharose in einem solchen Verhältnisse sei, dass die Drehung beider sich gerade compensire; oder aber es liegt ein einfacher Zucker vor, welcher auf das polarisirte Licht überhaupt keine Wirkung übt. Um hierüber zu entscheiden, wurde ein Theil des Zuckers mit Hefe versetzt und einige Zeit nach eingetretener Gährung abermals polariskopisch geprüft. Auch jetzt wurde keine Drehung beobachtet. Wenn ein Gemisch von Lävulose und Dextrose vorgelegen hatte, so hätte eine Linksdrehung beobachtet werden müssen, da die Dextrose zuerst und rascher vergährt. Ein anderer Theil der Flüssigkeit wurde mit verdünntem Kali versetzt und erhitzt, um Lävulose, wenn sie vorhanden wäre, zu zerstören und eine Rechtsdrehung zu erhalten. Auch

---

1) F. Strohmer und A. Klauss, Organ des Central-Vereins für Rübenzuckerindustrie in der Oesterreichisch-Ungar. Monarchie, redigirt von Otto Kohlrausch 1877 Septbr. p. 619; Chem. Centralbl. 1877 p. 697 und 713.

2) Organ des Central-Vereins für Rübenzuckerindustrie in der Oesterreichisch-Ungar. Monarchie, redigirt von Otto Kohlrausch 1877 Septbr. p. 637.

3) W. E. Halse und J. Steiner, Chemic. News 1877 XXXVI Nr. 926 p. 87; 928 p. 107.

hier war das Resultat ein negatives. Der Zucker scheint hiernach kein Gemenge von zwei bekannten Arten, sondern eine wirklich neue optisch inactive Zuckerart zu sein.

Eug. Perrot[1]) stellte Untersuchungen an über die Bestimmung der Zuckerarten durch titrirte Flüssigkeiten[2]). Um die Uebelstände zu vermeiden, welche sich beim Titriren des Zuckers mit Fehling'scher Lösung herausstellen, hat Verf. bei einer grossen Anzahl von Versuchen eine bereits von Buignet für die Bestimmung der Cyanwasserstoffsäure angewandte Methode benutzt. Man bereitet sich eine normale Kupferlösung, indem man 39,275 Grm. reines krystallisirtes schwefelsaures Kupfer in Wasser löst und die Lösung auf 1000 Cubikcentim. verdünnt. Jeder Cubikcentim. dieser Flüssigkeit entspricht 0,01 Kupfer. Andererseits löst man ca. 25 Grm. Cyankalium in 1 Liter destillirtem Wasser auf. Von dieser Lösung giesst man 10 Cubikcentim. in einen Ballon, fügt etwa 20 Cubikcentim. Ammoniak hinzu und erhitzt eine Zeit auf 60—70°. Hier hinein lässt man aus einer in Zehntel-Cubikcentimeter getheilten Bürette tropfenweise die Kupferlösung fliessen, bis die blaue charakteristische Färbung des ammoniakalischen Kupfersalzes verschwindet. An der Bürette liest man dann die gebrauchte Flüssigkeitsmenge ab und erhält dadurch die zur Beendigung der Reaktion nöthige Kupfermenge. Um nun in dieser Weise eine Zuckerlösung (welche man, wenn sie krystallisirbaren Zucker enthält, zuvor invertirt) zu untersuchen, versetzt man dieselbe mit einer überschüssigen Menge Fehling'scher Flüssigkeit und erhitzt im Wasserbade. Hierauf filtrirt man, wäscht das Kupferoxydul gut aus und löst es durch mit dem gleichen Volum Wasser verdünnte Salpetersäure, der man eine kleine Menge chlorsaures Kali hinzugefügt hat, auf dem Filter, welches man dann gut auswäscht. Die mit den Waschwässern vereinigte Flüssigkeit wird dann auf ein bestimmtes Vol., z. B. 100 oder 150 Cubikcentim. verdünnt, und damit endlich titrirt man in der angegebenen Weise 10 Cubikcentim. der Cyankaliumlösung gemischt mit 20 Cubikcentim. Ammoniak. Die Probe ist beendigt, sobald die blaue Farbe auftritt. Da man nun aus der ersten Probe weiss, wieviel Zehntel Cubikcentim. der Cyankaliumlösung an Kupfer brauchen, so muss eben dieselbe Menge in dem bei der letzten Probe verbrauchten Flüssigkeitsquantum enthalten sein, woraus man leicht den Gehalt der ganzen Flüssigkeitsmenge berechnet. Endlich weiss man, dass 5,000 krystallisirbarer Zucker oder 5,263 Traubenzucker gleich sind 9,298 Kupfer, woraus sich dann der Zuckergehalt der zu untersuchenden Substanz berechnen lässt. C. Kraus[3])

---

1) Eug. Perrot, Compt. rend. LXXXIII p. 1044; Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVII Nr. 12 p. 571; Zeitschrift des Vereins für die Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reiches 1877 p. 348; Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen 1877 Nr. 2 p. 160; Chem. Centralbl. 1877 p. 87.

2) Eine ausführliche Beschreibung von Perrot's Methode der Zuckerbestimmung bringt die Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen 1877 II p. 92.

3) C. Kraus, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 556.

bemerkt hierzu, dass vorstehendes von Perrot und in der Arbeit über Weinanalyse etc. von Ulbricht angegebene Verfahren zur Zuckerbestimmung (Kochen mit Kupferlösung, Auflösen des Kupferoxyduls in Salpetersäure und Titriren mit Cyankalium) bereits von ihm vorgeschlagen worden sei.

Robert Frazer Smith[1]) bespricht Scheibler's Verfahren der Ermittelung der Zuckermenge in dem Rohzucker[2]). A. Wachtel[3]) gibt in seiner Inauguraldissertation eine kritische Uebersicht der Methoden der Bestimmung des Rohrzuckers neben verschiedenen Agentien.

A. Girard[4]) erstattete dem französischen Landwirthschaft- und Handelsminister einen Bericht über die amtlichen saccharimetrischen Bestimmungen und das Rendement des Rohzuckers beim Raffiniren. (Aus dieser wichtigen Arbeit erfährt man, dass die amtliche Zuckeranalyse in Frankreich, entsprechend dem Gesetz vom 30. December 1875, in folgender Weise organisirt ist. Die *Administration des contributions indirectes* hat sechs Laboratorien zum Zweck der Zuckeruntersuchung gegründet und zwar zu Lille, Valenciennes, Arras, Amiens, Saint-Quentin und Clermont-Ferrand. Jedes Laboratorium hat einen Hauptchemiker und einen Adjunkten. Ausserdem existirt in Paris unter der Direktion von Ch. Bardy ein Centrallaboratorium, welchem die Regionallaboratorien unterstellt sind. Die Centralanstalt soll die Arbeiten der Regionallaboratorien controliren und eine einheitliche Arbeit in allen Zweigen des Dienstes sichern. Die in der Campagne von 1875/76 ausgeführten Analysen belaufen sich auf die Zahl von 11,500. Anderseits hat die *Administration des douanes* in den Haupthafenplätzen des Landes (Marseille, Nantes, Bordeaux, Havre und Dünkirchen) Zuckerlaboratorien gegründet, welche die Analysen von exotischem Zucker und von fremdem Rübenzucker auszuführen haben. Die letzteren Laboratorien stehen unter der Oberaufsicht von V. de Luynes, welcher von der Zollbehörde auch mit der Direktion des Centrallaboratoriums betraut wurde. Dieses Laboratorium soll nicht nur die den Pariser Raffinerien zugeführten Rohzucker prüfen, sondern auch die Analysen der Laboratorien der Hafenorte controliren und endlich alle wissenschaftlichen Fragen zu lösen suchen, welche in der Praxis bei Gelegenheit dieser Analysen sich ergeben. Die Zahl der Analysen betrug in der Campagne von 1875/76 5525. — Im Fall einer Meinungsverschiedenheit zwischen den Steuerpflichtigen und der Behörde, ernennt das Ministerium besondere Experte

1) Robert Frazer Smith, Chemic. News 1876 XXXIII Nr. 862 p. 224.

2) Vergl. R. Frühling und J. Schulz, Untersuchung der Rohstoffe und Produkte der Zuckerindustrie, 1876 p. 34.

3) A. Wachtel, Organ des Central-Vereins für Rübenzuckerindustrie in der Oesterreichisch-Ungar. Monarchie, redigirt von Otto Kohlrausch 1877 April p. 258; Mai p. 329.

4) Monit. scientif. 1877 Avril p. 357—380.

und die Analyse der fraglichen Zuckersorte ist von A. Riche in Paris auszuführen).

e) *Stärkezucker.*

Die Produktion von Stärkezucker wurde 1876 im deutschen Zollgebiete[1]) von 46 Fabriken betrieben (davon 7 nicht in Betrieb) gegen 47 (davon 3 nicht im Betrieb) im Vorjahr[2]). Hiervon entfallen auf Preussen 36 und zwar in den Provinzen Brandenburg 18 (davon 5 nicht in Betrieb), Pommern 3, Posen 1, Schlesien 6, Sachsen 6 und Rheinprovinz 2; sodann auf Bayern 1, Baden 1, Hessen 4 (davon 2 nicht in Betrieb), Mecklenburg 1, Braunschweig 1 und Elsass-Lothringen 2. An Stärke wurden 588,803 Ctr. gegen 796,703 im Vorjahr verarbeitet (von 2 Fabriken fehlen die Angaben) und daraus producirt

	1876	1875
Stärkezucker in fester Form	116,109 Ctr.	123,519 Ctr.
Stärkezucker-Syrup . . .	220,452 „	294,196 „
Ausserdem: Couleur. . .	21,017 „	39,163 „

Der durchschnittliche Verkaufspreis pro Centner betrug:

	1876	1875
Stärkezucker . . .	16,1 Mark	14,8 Mark
Stärkezucker-Syrup .	14,7 „	14,6 „
Couleur	17,8 „	18,1 „

f) *Knochenkohle.*

W. Thorn's Arbeit über die Bestimmung der organischen Stoffe in der Knochenkohle mit Chamäleonlösung[3]) ist von G. F. Meyer[4]) einer kritischen Beleuchtung unterworfen worden. Bei seinen Versuchen verwendete er Chamäleonlösung, von welcher 20 Cubikcentim. 0,7 Gramm schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak, entsprechend 0,1125 Gramm Oxalsäure, oxydirten. 5 Aequivalente Oxalsäure haben aber zu ihrer Oxydation 1 Aequivalent übermangansaures Kali nöthig; daher:

$$315 : 158{,}31 = 0{,}1125 : 0{,}0565 \text{ übermangansaures Kali,}$$

und nach Wood-Kubel:

$$= 0{,}2825 \text{ organ. Substanz;}$$

1) Monatsschrift zur Statistik des Deutschen Reiches 1877 p. 59; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 339.

2) Vergl. Jahresbericht 1875 p. 805; 1876 p. 773.

3) Jahresbericht 1875 p. 812.

4) G. F. Meyer, Zeitschrift des Vereins für die Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reiches 1877 p. 115; Organ des Central-Vereins für Rübenzuckerindustrie in der Oesterreichisch-Ungar. Monarchie, redigirt von Otto Kohlrausch 1877 April p. 286; kurz ausgezogen in Dingl. Journ. CCXXV p. 308.

1 Cubikcentim. Chamäleonlösung daher:
= 0,014125 organ. Substanz.

Versuch I. 50 Gramm Knochenkohle von der Darre, Wassergehalt 20,11 Proc.; 35,3 Cubikcentim. Natronlauge von 1,2843 specifischen Gewichts, entsprechend
9,6 Gramm Natronhydrat; 190 Cubikcentim. Wasser. In einer Porcellanschale längere Zeit gekocht. Nach dem Kochen Wasserverlust 61 Proc.

Dieselbe Kohle zum zweitenmale mit 311 Grm. Wasser gekocht;
Wasserverlust durch das Kochen 90 Proc.;
dieselbe Kohle zum drittenmale mit 193 Grm. Wasser gekocht;
Wasserverlust durch das Kochen 72 Proc.;
dieselbe Kohle zum viertenmale mit 259 Grm. Wasser gekocht;
Wasserverlust durch das Kochen 30 Proc.;
dieselbe Kohle zum fünftenmale mit 189 Grm. Wasser gekocht;
Wasserverlust durch das Kochen 72 Proc.;
dieselbe Kohle zum sechstenmale mit 279 Grm. Wasser gekocht;
Wasserverlust durch das Kochen 84 Proc.;
dieselbe Kohle zum siebenten- und achtenmale gekocht;

sämmtliche nach dem Kochen restirenden Flüssigkeiten in einem Liter-Kolben gesammelt, zur Marke angefüllt und gut gemischt. Specifisches Gewicht der Lösung = 1,0123 = 9,1 Gramm Natronhydrat im Liter. 50 Cubikcentim. dieser Lösung (nach starkem Ansäuern mit Schwefelsäure) mit Chamäleon titrirt, bis dieselbe nach längerem Kochen nicht mehr entfärbt wurden = 29,2 Cubikcentim. Chamäleon = 0,41245 organische Substanz = 8,249 Gramm im Liter = 16,498 Proc. von dem Gewichte der Kohle. 50 Cubikcentim. der obigen Lösung mit Schwefelsäure neutralisirt, filtrirt und dann mit Chamäleon titrirt, gab dasselbe Resultat; ebenso wurde anch constatirt, dass durch Eindampfen von obiger mit Schwefelsäure neutralisirter Lösung und durch Trocknen des erhaltenen Rückstandes bei 100° C. (Auflösen und Tritriren mit Chamäleon) organische Substanz verloren ging. Zur Controle der durch Titriren mittelst Chamäleon gefundenen Menge organischer Substanz wurden nun 500 Cubikcentim. der in dem Literkolben gesammelten Flüssigkeiten mit Schwefelsäure neutralisirt, dann filtrirt und im Wasserbade zur Trockne verdampft. Den hierbei erhaltenen Trockenrückstand setzte Verf. längere Zeit einer Temperatur von 100° C. aus und glühte ihn dann. Verlust durch das Glühen = organische Substanz = 1,92 Proc. von dem Gewichte der Knochenkohle; daher organische Substanz:

durch Titriren gefunden	durch Gewichtsanalyse
16,498 Proc.	1,920 Proc.

Verhältniss:

8,81 : 1.

Ferner wurde obige schon achtmal mit Wasser gekochte Kohle nochmals öfter mit kochendem Wasser behandelt und waren je nach

kürzerem oder längerem Kochen noch 5—6,1—12,4—10,9 Cubikcentim. Chamäleonlösung nöthig, um die organische Substanz zu oxydiren. Nach dem zwölfmaligen Auskochen fügte man nochmals Natronlauge, 10 Cubikcentim. = 2,8 Gramm Natronhydrat und ungefähr 200 Cubikcentim. Wasser zu der Kohle und kochte längere Zeit. Wiederum wurde die Lösung stark braun gefärbt und hatte man zur Oxydation der organischen Substanz in derselben 34,8 Cubikcentim. Chamäleonlösung nöthig; dann, nachdem die Kohle zum zweitenmale mit Wasser ausgekocht, 23,0 Cubikcentim. Chamäleonlösung und wurden im Ganzen nach öfterem Auskochen der Kohle mit Wasser: 139,8 Cubikcentim. Chamäleon verbraucht (nach den letzten Auskochungen: 5,7 — 4,3 — 4 Cubikcentim.), welche 1,9716 Gramm organischer Substanz entsprechen. Ganz in gleicher Weise, wie zum zweitenmale, wurde nun die Knochenkohle zum drittenmale mit 10 Cubikcentim. Natronlauge und 200 Cubikcentim. Wasser behandelt, und resultirte abermals eine gelbbraune Lösung mit 0,3503 Gramm organischer Substanz (durch Titriren mit Chamäleon gefunden). Der Versuch wurde nicht weiter fortgesetzt.

Versuch II. Die von der Darre entnommene Knochenkohle enthielt 20,79 Proc. Wasser. Es wurden nur 30,65 Cubikcentim Natronlauge von 1,2840 specifischen Gewichts und 189,35 Cubikcentim. Wasser verwandt; sonst wie bei Versuch I verfahren. 100 Cubikcentim. Lösung = 80,7 Cubikcentim. Chamäleonlösung = 1,13988 organische Substanz = 22,79 Proc. von dem Gewichte der Kohle. Gewichtsanalytisch gefunden 2,156 Proc.

Verhältniss:		
durch Titriren		gewichtsanalytisch
10,57	:	1

Versuch III. In gleicher Weise wie Versuch I. ausgeführt; nur statt Natronlauge Kalilauge verwandt. 50 Gramm Knochenkohle von der Darre; Wassergehalt: 20,58 Proc.; 30 Cubikcentim. Kalilauge von 1,3602 specifischen Gewichts = 11,28 Gramm Kalihydrat; 200 Cubikcentim. Wasser, längere Zeit gekocht; Wasserverlust durch das Kochen: 85 Proc.

Zum zweitenmale mit 108 Grm. Wasser gekocht; Wasserverlust: 51 Proc.
„ drittenmale „ 184 „ „ „ „ 42 „
„ viertenmale „ 190 „ „ „ „ 47 „

desgleichen zum fünften- und zehntenmale (inclusive) mit Wasser gekocht und mit Ausnahme der nach dem zehntenmale übrig bleibenden, welche noch 0,0141 Gramm organische Substanz enthielt, sämmtliche Flüssigkeiten in einem Literkolben gesammelt, zur Marke angefüllt, gut gemischt und mit Chamäleonlösung titrirt.

100 Cubikcentim. = 42,8 Cubikcentim. = 0,60455 organische Substanz = 12,09 Proc. von dem Gewichte der Kohle. Gewichtsanalytisch gefunden: 1,92 Proc.

Verhältniss:

durch Titriren gefunden			gewichtsanalytisch
Versuch III	6,29	:	1
„ II	10,57	:	1
„ I	8,81	:	1

Die bei dem III. Versuch nach zehnmaligem Kochen bleibende Kohle wurde nun nochmals mit 20 Cubikcentim. Kalilauge gekocht und die erhaltene Flüssigkeit mit Chamäleon titrirt = 18,6 Cubikcentim. = 0,262725 organische Substanz = 0,52545 von dem Gewichte der Knochenkohle.

Es geht aus den vorstehenden Versuchen unwiderlegbar hervor, dass Thorn's Methode durchaus nicht den Anforderungen der exakten Wissenschaft genügt; denn erstens ist die von ihm vorgeschriebene Menge Natronhydrat nicht im Stande selbst nach achtmaligem Kochen der Knochenkohle mit stets neuen Mengen destillirten Wassers (wohl so oft, wie es in der Praxis kaum geschehen dürfte) sämmtliche organische Substanz zu lösen, welche die Fabrikationssäfte in der Knochenkohle zurückliessen; dann aber auch — und dieses ist die Hauptursache, wesshalb Thorn's Methode nicht angewendet werden kann, — hat die auf obige Weise gelöste organische Substanz bedeutend mehr Sauerstoff zu ihrer Oxydation nöthig, als dieses nach Wood-Kubel bei den in Quell- und Brunnenwässern vorkommenden organischen Materien der Fall ist. Es lässt sich daher auch nicht die Methode letzterer beider Herren auf die Lösung der organischen Substanz der Knochenkohle in Alkali anwenden. Selbst eine Modificirung dieser Methode ist bei der wechselnden Menge übermangansauren Kalis, welche letztere Lösungen zur Oxydation der organischen Substanz verlangen (man vergleiche Versuch I, II und III), kaum empfehlenswerth. —

Berg und Nepp[1]) (in Ehrenfeld, Cöln a/Rh.) construirten einen verbesserten Knochenbrennofen mit Retorten.

L. Liebermann[2]) studirte die Einwirkung der Thierkohle auf Salze. Die Thierkohle hat die Fähigkeit, eine sehr grosse Anzahl der verschiedensten Salze in der Weise zu zerlegen, dass freie Säure, und zwar in quantitativ bestimmbarer Menge entsteht; ferner werden fast alle Arten von chemischen Verbindungen bei der Filtration durch Kohle aus ihren Lösungen zurückgehalten. Es wurde constatirt, dass die Anziehung der Kohle für Basen stärker sei als für Säuren.

---

1) Berg und Nepp, Zeitschrift des Vereins für die Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reiches 1877 Mai p. 438; Dingl. Journ. CCXXIII p. 629.

2) L. Liebermann, Wiener Anzeigen 1877 p. 42; Zeitschrift des Vereins für die Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reiches 1877 p. 115; Chem. Centralbl. 1877 p. 290.

Literatur.

1) Zeitschrift des Vereins für die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches. Herausgegeben vom Vereins-Direktorium durch C. Scheibler. XXVII. Band. Neue Folge. Vierzehnter Jahrgang. 1877. Berlin, C. Feister'sche Buchhandlung (L. Mewes).

2) Organ des Central-Vereins für Rübenzucker-Industrie in der Oesterreichisch-Ungarischen Monarchie. Zeitschrift für Landwirthschaft und techn. Fortschritt der landwirthschaftlichen Gewerbe. Redigirt von Otto Kohlrausch. Wien 1877. Buchdruckerei von Ed. Sleger.

3) Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen. Redigirt von M. Nevole. I. Jahrgang. Prag 1877. Verlag des Vereins der Zuckerindustrie in Böhmen.

4) K. Stammer, Jahres-Bericht über die Untersuchungen und Fortschritte auf dem Gesammtgebiete der Zuckerfabrikation. Jahrg. XVI. Mit 11 in den Text gedr. Holzst. Braunschweig, 1877. Vieweg und Sohn.

Von Stammer's Jahresberichten über die Untersuchungen und Fortschritte auf dem Gesammtgebiete der Zuckerfabrikation liegt nun der 16. Jahrgang vor, Beweis genug, dass dessen Herausgabe einem unzweifelhaften Bedürfnisse in zweckdienlicher Weise entspricht. Ueber den vorliegenden Band kann Ref. in derselben günstigen Weise sich äussern wie über seine Vorgänger. Er enthält eine genaue Uebersicht über die statistischen und finanzwirthschaftlichen Verhältnisse der Zuckerindustrie und des Zuckerhandels und bespricht dann ausführlich und kritisch die in der Literatur des In- und Auslandes im Jahre 1876 gebrachten Arbeiten auf dem Gebiete der Rübenproduktion, des mechanischen Theiles der Zuckerfabrikation und der Chemie der Zuckerarten. Das Schlusskapitel bildet eine Uebersicht über die chemisch-technologischen Arbeiten in der Zuckerindustrie, insbesondere über die neueren Verfahren der Zuckergewinnung aus der Melasse nach der bewährten Methode von Scheibler-Seiferth, die gegenwärtig in vielen industriellen Kreisen Deutschlands grosses Aufsehen machen. Der neue Jahresbericht sei wegen seines reichen und hohes Interesse darbietenden Inhaltes allen wirthschaftswissenschaftlichen und technischen Kreisen bestens empfohlen. R. Wr.

5) Taschenkalender für Zuckerfabrikanten. 1878 (Erster Jahrgang). Herausgegeben von Karl Stammer. Berlin 1877. Wiegand, Hempel und Parey.

Die Zuckerfabrikanten und Zuckerfabrikbeamten entbehrten bisher einer handlichen Zusammenstellung der nothwendigen, beim Betriebe und den Aufsichtsarbeiten häufig zu Rathe zu ziehenden Tabellen, wie sie andere Gewerbszweige längst besitzen. Eine solche Zusammenstellung, der auch passende Uebersichtstabellen für die Betriebsergebnisse zugefügt sind, liegt hier in Gestalt eines Taschenkalenders vor, dessen Herausgeber eine lange literarische, und auch nicht minder eine ausgedehnte praktische Erfahrung hat. Der Kalender enthält ausser dem eben Angeführten und einem Kalendarium mit je einer halben Seite weiss Papier für jeden Tag, auch noch die nothwendigsten landwirthschaftlichen Tabellen, ferner die wichtigsten Gesetze in Betreff der Zuckerzölle und die Vorschriften über die Erhebung der Rübenzuckersteuer.

Der Inhalt ergibt sich aus folgendem Auszuge: Wöchentliche Uebersicht der Ergebnisse. Vergleich der Thermometerscala nach Celsius (C) und Reaumur (R). Vergleich zwischen Procenten Zucker, specifischem Gewichte und Graden Baumé. Vergleich der Grade Baumé mit Saccharometerprocenten. Volumina verschiedener Zuckerlösungen bei verschiedenen Temperaturen. Verhältniss von Zucker und Wasser nach Litern und Kilogrammen in verschiedenen Gemischen. Absolutes Gewicht und Verhältniss von Zucker und Wasser etc. Specifisches Gewicht der Zuckerlösungen etc. Polarisation ohne Berücksichtigung der Saftdichte. Oswald's Tafel zum Gebrauche beim Soleil'schen Instrumente unter Berücksichtigung der Saftdichten, vereinfacht. Siedepunkte verschiedener Zuckerlösungen. Polarisationstafel für das Mitscherlich'sche Instrument. Polarisationstafel für das Soleil-Dubosq'sche Instrument. Bestimmung der Farbe und der Entfärbungskraft etc. Clergets Tabelle zur Berechnung zuckerhaltiger Substanzen. Berechnung der Salzsäure. Scheibler's Tabelle für die Hundert-Polarisation. Gehalt der Natronlauge an Natron. Procentische Bestimmung der kohlensauren Kalkerde in der Knochenkohle aus dem Volum der Kohlensäure. Berechnung des Gewichtes der Kohlensäure aus dem Volum derselben. Gehalt der Schwefelsäure bei verschiedener Dichte. Gehalt der Kalkmilch. Volum und Dichtigkeit des destillirten Wassers bei verschiedenen Temperaturen. Aufnahme von Kalk durch Zuckerlösungen. Ausdehnung verschiedener Substanzen. Dichtigkeiten. Volum des Wassers bei verschiedenen Temperaturen etc. Atomgewichte. Grösse einer Atmosphäre. Dampfverhältnisse. Faktoren zur Berechnung gesuchter Körper aus den bei den Analysen gefundenen Gewichten. Tabelle zur Berechnung der Erschöpfung des Bodens etc. Mittlere Zusammensetzung der wichtigen Düngemittel. Die Zusammensetzung der Futtermittel. Von E. Wolff. Fütterungsnormen für die verschiedenen Zwecke der landwirthschaftlichen Thierhaltung. Von E. Wolff. Zuckerzölle im Deutschen Reich. Zuckerzölle in Oesterreich-Ungarn. Vorschriften über die Erhebung der Rübenzuckersteuer in Preussen und den damit im Verbande stehenden Ländern.

6) R. v. Kaufmann, Die Zuckerindustrie in ihrer wirthschaftlichen und steuerfiskalischen Bedeutung für die Staaten Europa's. Berlin 1877. J. Guttentag.

Die grossen Fortschritte, welche in der Rübenzucker-Industrie gemacht worden sind und die in letzter Zeit namentlich in der Osmose und der Elution Ausdruck gefunden haben, lassen bei den Betheiligten tagtäglich den Wunsch dringender werden, eine Reform der jetzigen auf den alten Verhältnissen fussenden Rübensteuer von Grund aus zu erzielen. Nachdem die Bemühungen, eine neue internationale Zuckerconvention abzuschliessen, als gescheitert zu betrachten sind, wird es nunmehr Sache des Deutschen Reiches, selbständig eine neue Grundlage zu schaffen, und zwar thunlichst eine solche, an die sich demnächst die übrigen Staaten als die gerechteste und zweckmässigste werden anschliessen können. Dass eine solche neue Grundlage nur auf der Fabrikatsteuer an der Hand des Scheibler'schen Verfahrens wird beruhen können, legt obige Schrift dar, die wir um so mehr der Beachtung der einschlägigen Kreise empfehlen, als sie wohl zuerst das ausserordentlich verzettelte Quellenmaterial gesammelt und zusammengestellt hat. Wir zweifeln nicht, dass das Werk für die bevorstehenden Berathungen eine werthvolle und gründliche Vorarbeit sein wird.

7) Le Pelletier de St. Rémy, Questionnaire de la question des sucres, Paris 1877.

Der Zufall will, dass zu gleicher Zeit wie in Deutschland, auch in Paris eine die Zuckerfrage betreffende Brochüre erschienen ist, die sich insbesondere mit einer Darlegung der Mängel der jetzigen französischen Steuergesetzgebung beschäftigt, die ja auch für unsere Industrie vielfach fühlbar geworden sind.

Die Gährungsgewerbe.

A. *Die Gährung im Allgemeinen (incl. der Hefenerzeugung).*

M. Traube[1]) hat seine Arbeiten über das Verhalten der Alkoholhefe in sauerstoffgasfreien Medien[2]) fortgesetzt und polemisirt dabei gegen Pasteur und gegen F. Hoppe-Seyler. Letzterer[3]) bleibt die Antwort, die Traube provocirt, nicht schuldig.

H. Hoffmann[4]) (in Giessen) schrieb eine vorzügliche und kritisch gehaltene Uebersicht über die in den letzten Jahren publicirten Arbeiten über die Fermentpilze (so über die Arbeiten von Neubauer, Pasteur, O. Brefeld, A. Mayer etc.). J. Tyndall[5]) gibt einen geistreich geschriebenen Ueberblick über die Arbeiten über die Gährung und stimmt dabei in erster Linie ein Loblied zu Ehren Pasteur's an (die mühevollen und gewissenhaften Arbeiten der deutschen Naturforscher werden nicht erwähnt)[6]). Auch Ch. Graham[7]) sieht sich veranlasst, in einer längeren und überaus lehrreich abgefassten Abhandlung über Pasteur's Bier, zur Apotheose Pasteur's sein Theil beizutragen[8]).

Alb. Fitz[9]) lieferte belangreiche Beiträge über die Schymocetengährung des Dextrins. 530 Grm. Dextrin lieferten 22,2 Grm. Alkohol, der zum grössten Theile Aethylalkohol war. Bei der Kartoffelmaischgährung treten massenhaft Schymoceten auf, neben der Bierhefegährung laufe auch eine Schymocetengährung her, von letzterer rühre vielleicht das Fuselöl her. V. Griessmayer[10]) gibt eine Erläuterung der Cellulosegährung[11]) und der Sumpfgasgährung.

Hans v. d. Planitz[12]) lieferte Beiträge zur Mikroskopie der Hefe, die für den Brauer insbesondere der höchsten Beachtung werth sind.

---

1) M. Traube, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 510.
2) Vergl. Jahresbericht 1876 p. 789.
3) F. Hoppe-Seyler, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 693.
4) H. Hoffmann, Archiv der Pharm. 1877 4. Heft p. 289.
5) J. Tyndall, Revue scientif. 1877, 17 Février; Monit. scientif. 1877 Nr. 424 p. 428.
6) „En considérant les travaux de M. Pasteur, il n'y a pas d'exagération à dire que la valeur pécuniaire de son oeuvre suffirait largement à couvrir l'indemnité de guerre que la France dû naguère payer à l'Allemagne."
7) Ch. Graham, Nature, London 1877 January 11 and 18; Monit. scientif. 1877 Nr. 423 p. 257.
8) Am Schlusse der Arbeit heisst es: „La France a inscrit maint grand nom au livre de la gloire; elle n'en saurait trouver un plus noble, un plus éclatant que celui de Pasteur."
9) Alb. Fitz, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 282.
10) V. Griessmayer, Bayer. Bierbrauer 1877 Nr. 13 p. 185 und 186.
11) Vergl. Jahresbericht 1876 p. 746.
12) Hans v. d. Planitz, Bayer. Bierbrauer 1877 Nr. 22 p. 310.

B. *Weinbereitung.*

E. Mach[1]) führte im Vereine mit F. Kusmann eine Untersuchung des Zuckers der Trauben aus, über dessen Beschaffenheit noch grosse Unklarheit herrscht, so dass man ihn nicht selten für identisch mit dem Stärkezucker hält. Im Allgemeinen ist nur bekannt, dass dieser Zucker aus einem Gemenge von Dextrose und Levulose besteht, über die relativen Mengen der beiden Zuckerarten ist nichts experimentell Begründetes bekannt, obgleich gewöhnlich angenommen wird, die beiden Zuckerarten seien im Verhältniss des Invertzuckers vorhanden, wie derselbe aus dem Rohrzucker durch Behandlung mit Säure entsteht, Andere nehmen nur Levulose in den Früchten an. Bekanntlich findet man die Traubenstielchen mit Stärke ganz gefüllt, in der Beere selbst aber kaum Spuren davon; die Stärke hat sich hier allem Anscheine nach völlig in Zucker umgesetzt. Während aber aus der Stärke nur ein rechts drehender Zucker, die Dextrose, erhalten wird, ist der Zucker der Trauben stets links drehend. Zur Erforschung dieser Zuckerbildung in den Pflanzen hat der Verf. zahlreiche Moste mit der Klosterneuburger Mostwage, der Fehling'schen Lösung und dem Polarisationsapparat von Ventzke-Soleil untersucht und hierbei den Zucker als Invertzucker berechnet (nach Bolley — 1° = 0,833 Grm. Invertzucker in 100 Cubikcentim. bei 15°). Am 1. Oktober 1875 ausgeführte Traubenuntersuchungen gaben nun folgende Resultate:

Qualität des Mostes	Polarisirt		Nach Fehling	Spec. Gewicht	Mostwage	Säure in 1000
	Grad	Invertzucker				
		Proc.	Proc.			
*Marzemino (niedere Cultur)	—11,2	18,04	18,24	1,096	19,0	6,9
*Marzemino (Lauben) .	—11,1	17,77	17,59	1,093	18,6	6,4
Teroldigo (niedere Cultur)	—10,8	17,51	16,91	1,089	18,0	6,4
Teroldigo (Lauben) .	—11,1	17,95	17,20	1,092	18,5	6,4
Negrara (niedere Cultur)	—7,6	12,51	11,25	1,072	14,8	7,5
Negrara (Lauben) . .	—9,1	14,86	15,20	1,081	16,5	7,0
Rossara „ . .	—9,0	14,72	14,12	1,079	16,1	7,0
Pavana „ . .	—10,9	17,64	16,91	1,091	18,3	9,9
Schiava „ . .	—11,8	18,96	18,48	1,099	19,5	7,3
Maor „ . .	—5,5	9,16	8,26	1,059	12,2	13,4
*Nosiola „ . .	—6,3	10,53	11,16	1,056	11,5	6,9
Riesling (niedere Cultur)	—12,2	19,62	18,65	1,098	19,3	7,0
*Bianchetta (Lauben) .	—7,0	11,58	11,64	1,067	13,9	9,5
Peverella „ .	—9,4	15,27	14,10	1,087	17,6	8,2
Vernatsch „ .	—8,9	14,66	13,55	1,072	14,8	8,9

Die Unterschiede in den Zuckerprocenten, die nach Fehling und durch Polarisation gefunden wurden, sind hiernach nur gering, im Mittel 0,5 Proc. zu Gunsten der Polarisation; die mit einem * versehenen, in der Reife zurückgebliebenen Sorten geben mit Fehling'scher Lösung einen etwas grössern Zuckergehalt.

1) E. Mach, Annal. der Oenologie 1876 p. 415; Dingl. Journ. CCXXV p. 470.

Traubenuntersuchungen vom 15. Oktober gaben im Mittel 2,02 Proc. Differenz an Zucker, am 3. November bereits 4 Proc. Später wurden noch durch Aufhängen in einem kühlen Raume conservirte Trauben untersucht und folgende Resultate erhalten:

Datum		Traubensorte	Polarisirt		Nach Fehling	Differenz in Proc.	Specifisches Gewicht	Mostwage	Säure in 1000
			Grad	Invertzucker					
				Proc.	Proc.				
20.	Novbr.	Most von faulen Marzemino	—16,8	26,58	18,58	8,00	1,116	23,0	9,5
20.	Novbr.	Most von gesunden Nosiola	—13,1	21,47	15,11	6,36	1,077	15,8	6,2
6.	December	Most von ganz verfaulter Nosiola	—18,2	28,49	20,14	8,35	1,128	—	—
6.	December	Marzemino gesund	—21,6	33,75	25,57	8,18	1,130	—	—
28.	December	„ sehr eingetrocknet	—24,0	37,18	26,72	10,46	1,140	—	—

Hier wurden also Differenzen bis 10,5 Proc. gefunden. Je später man demnach vom Stock getrennte Trauben untersucht, um so weniger stimmen die durch Polarisation erhaltenen Resultate mit jenen der Fehling'schen Methode überein, und um so weniger ist man berechtigt, den Zucker der Traube als Invertzucker zu berechnen, da die Levulose um so mehr der Dextrose gegenüber vorzuherrschen scheint.

Namen der Sorten	Polarisirt		Nach Fehling	Differenz	Spec. Gew.	Säure in 1000
	Grad	Zucker				
Aepfel.		Proc.	Proc.			
Härtling	— 7,6	12,61	6,49	6,12	1,064	5,8
Rother Stettiner . .	—11,7	19,45	7,17	12,28	1,062	4,1
„ Rosmarin .	— 7,7	12,61	7,29	5,32	1,078	7,2
Platter Lederapfel .	—12,3	20,35	7,36	12,99	1,067	6,2
Edelrother	— 8,4	13,96	6,64	7,32	1,062	5,7
Gelber Winterstettiner	— 7,2	12,01	6,08	5,93	1,058	6,4
Perlreinette . . .	— 5,1	3,38	9,32	0,94	1,073	6,7
Birnen.						
Spina carpi . . .	—15,4	25,56	5,16	20,40	1,064	2,5
Vignolese	— 9,7	16,12	11,07	5,05	1,075	6,8
Trockener Martin .	—13,4	23,01	9,02	13,09	—	1,1
Louise bonne . . .	—14,3	23,75	8,16	15,59	1,063	1,9
Marie cuisse . . .	—19,4	33,03	18,74	14,59	—	1,6

Am 21. December 1875 wurde nun der Saft einer Anzahl Aepfel und Birnen untersucht. Vorstehende Tabelle, die nur einen Theil der vom Verfasser mitgetheilten Analysen enthält, zeigt, dass die Berechnung als Invertzucker zu ganz falschen Resultaten führt, da hier entschieden die Levulose vorherrscht; die erste Birne enthält ausschliesslich Levulose. Der Most einiger Aepfelsorten, z. B. des Edelrothen, war trotz des ziemlich hohen Säuregehaltes auffallend süss, vielleicht in Folge des Vorherrschens der süssen Levulose.

Es wurden nun Gährungsversuche mit verschiedenen Mostsorten gemacht; nachfolgende Tabelle enthält die Resultate eines solchen Versuches mit frischem Teroldigomost.

Datum	Polarisirt		Nach Fehling in 100 Cubikc.	Differenz
	Grad	In 100 Cubikc.		
		Grm.	Grm.	
15. Oktober . .	—13,0	22,60	20,49	2,11
22. „ . .	—11,2	19,77	18,93	0,84
26. „ . .	—10,4	18,36	16,34	2,02
29. „ . .	—10,8	19,07	13,44	5,63
30. „ . .	—10,8	19,07	13,44	5,63
3. November . .	— 9,5	16,77	11,49	5,28
8. „ . .	— 4,2	7,41	1,52	5,89
15. „ . .	— 0,7	1,23	0,75	0,48

Während anfangs die Levulose rascher vergährt, tritt bald die schnellere Vergährung der Dextrose ein.

Ferner wurde 1 Liter Most mit 13 Grm. 91procentigem Rohrzucker, in 100 Cubikcentim. Wasser gelöst, versetzt und bei 15° zur Gährung gebracht.

Datum	Sorte	Polarisirt		Nach Fehling	Zucker nach der Invertirung nach Fehling	Noch vorhandener Rohrzucker	Spec. Gew.
		Grad	Invertzucker				
			Proc.	Proc.	Proc.		
29. Nov.	Ursprünglicher Most	—12,6	20,52	16,95	—	—	1,084
	Mit Rohrzucker gallisirt	—10,4	16,97	15,40	16,52	1,12	1,082
3. Dec.	Vergährung . . .	—12,3	20,20	14,17	15,10	0,93	—
9. „	„ . . .	—12,5	20,96	10,23	10,50	0,27	—
15. „	„ . . .	—10,6	18,01	7,16	7,16	0,00	—
30. „	„ . . .	— 0,8	1,40	0,42	—	—	—

Der Rohrzucker hält sich demnach bis in die Mitte der Gährung, dann verschwindet er. Aus diesen und andern Versuchen folgt (in Ueber-

einstimmung mit Neubauer)[1]), dass mit Rohrzucker versetzter Most stets einen links drehenden Wein geben wird, mit käuflichem Traubenzucker gallisirter dagegen einen rechts drehenden. (In einem Nachtrag bemerkt Mach, dass nach Zuckovsky das Molekulardrehungsvermögen des Invertzuckers richtiger mit — 24,2° anzunehmen sei, woraus sich der Faktor 0,7898 für Invertzucker und 0,18085 für Levulose ableitet. Bei Annahme dieser Zahlen würden sich die durch Polarisation erhaltenen Invertzuckerprocente um fast 1/9 verringern. Die Schlussfolgerungen aus dieser Arbeit würden dann nur in so weit verändert, dass im Zucker der unreifen Trauben (1. Oktober) die Dextrose vorherrschte, zur Zeit der allgemeinen Lese (15. Oktober) im Moste fast vollkommener Invertzucker vorhanden war, während beim Nachreifen die Levulose immer bedeutender wurde. d. Redakt.)

Ph. Zöller[2]) (in Wien) fand, dass Kaliumxanthogenat in kleiner Menge dem süssen Traubenmost zugesetzt, demselben vortrefflich conservire. „Zahlreiche Personen genossen davon erhebliche Quantitäten ohne jegliche Beschwerden."

L. Magnier de la Source[3]), bespricht die Bestimmung der Trockensubstanz des Weines. Wenn man die Trockensubstanz des Weines durch Abdampfen und Trocknen bei 100° zu bestimmen sucht, so ist es ausserordentlich schwer, wenn nicht unmöglich, zu einem constanten Gewichte zu gelangen. 10 Grm. Wein in dieser Weise behandelt ergaben:

nach	24	Stunden	0,230	Grm.	oder	23	Grm.	in	1000
„	72	„	0,226	„	„	22,6	„	„	„
„	96	„	0,225	„	„	22,5	„	„	„

Hieraus sieht man, dass nach 24stündigem Trocknen das Gewicht immer noch in wahrnehmbarer Weise abnimmt, eine Abnahme, die selbst nach 3 Tagen ihr Ende noch nicht erreicht zu haben scheint. Wenn auch die Differenzen gering sind, so bedingen sie doch, da die Trockensubstanz des Weines überhaupt eine sehr geringe Grösse ist, relativ grosse Unsicherheiten. Der Verf. hat, um diesen Uebelstand zu heben, dasselbe Verfahren angewendet wie bei der Bestimmung der Trockensubstanz des Harns und der Milch, mit dem Unterschiede, dass er statt 10 Grm. nur 1 Grm. Wein anwandte. Hiermit wurden folgende Zahlen erhalten:

nach	1	Stunde	0,0292	Grm.	Rückstand	oder	25	Grm.	in	1000
„	2	„	0,0266	„	„	„	20,7	„	„	„
„	3	„	0,0230	„	„	„	18,0	„	„	„
„	6	„	0,0215	„	„	„	16,7	„	„	„
„	10	„	0,0190	„	„	„	14,8	„	„	„
„	28	„	1,0179	„	„	„	14,0	„	„	„

1) Jahresbericht 1876 p. 811.

2) Ph. Zöller, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 52.

3) L. Magnier de la Source, Bullet. de la soc. chim. 1876 XXVI p. 488; Chemic. News 1877 XXXV Nr. 899 p. 76; Dingl. Journ. CCXXIV p. 460; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1876 p. 1935; Chem. Centralbl. 1877 p. 118.

Das Gewicht der angewandten Flüssigkeit war 1,284 Grm. Nach einstündigem Trocknen war der Rückstand noch etwas klebrig aber von schön rosarother Farbe. Nach 2 Stunden erschien er bereits trockener, aber die Farbe ging ins Dunkelrothe über und änderte sich von da an fortwährend in dem Maasse, als das Gewicht des trocknenden Rückstandes abnahm. Da also auch dieses Verfahren die Unmöglichkeit zeigte, einen Rückstand von bestimmtem Gewichte und bestimmter Zusammensetzung zu erhalten, so fragt es sich, ob dieses Verhalten vielleicht von einer ganz besonderen Affinität der im Weine enthaltenen festen Substanzen zu Wasser oder von einer Verflüchtigung gewisser Stoffe von schwacher Dampfspannung oder endlich (wie es am wahrscheinlichsten ist. d. Redakt.) von einer Zersetzung des Rückstandes selbst herrühre. Ohne Zweifel wird jede dieser Ursachen einen Antheil nehmen, wahrscheinlich aber sind es die letzteren beiden, welche die Erscheinung wesentlich bedingen, wie aus dem Verhalten des Rückstandes im Vacuum hervorgeht. Folgendes sind die Resultate von drei Trocknungsversuchen im Vacuum. Es wurden angewendet für I. 1,5380 Grm., für II. 1,5920, für III. 1,1185 Grm.

Versuchsdauer	Gew. des Rückstandes			Rückstand bezogen auf 1000		
	I.	II.	III.	I.	II.	III.
24 Stunden	0,0476	0,0448	—	30,9	28,1	—
48 „	—	—	0,0285	„	—	24,5
72 „	0,0456	0,0435	0,0280	29,6	27,3	24,1
96 „	—	—	—	—	—	—
120 „	0,00452	—	—	29,3	—	—
144 „	—	—	0,0265	—	—	23,5
168 „	—	—	0,0260	—	—	23,2

Man sieht, dass sich im Vacuum verhältnissmässig rasch ein constantes Gewicht herstellt; der Rückstand bewahrt aber immer eine syrupartige Consistenz. Am beachtenswerthesten aber ist der auffallende Unterschied in der Menge des nach beiden Methoden erhaltenen Rückstandes. Dieser Umstand, sowie die fortwährende Farbenveränderung während des Trocknens bei 100° weisen in der That darauf hin, dass die im Weine enthaltenen Substanzen eine solche Temperaturerhöhung nicht vertragen und dass man daher keine zuverlässigen Resultate erhält, wenn man zur Bestimmung der Trockensubstanz diejenige Weinprobe benutzt, welche zur Bestimmung der flüchtigen Bestandtheile durch Destillation gedient hat. Nur durch Trocknen im Vacuum neben Schwefelsäure (im Winter 5—6 Tage, im Sommer etwa 4 Tage lang) erhält man Zahlen, die eine Vergleichung gestatten, doch darf man zu diesen Proben nicht mehr als 1 bis 1,5 Grm. Wein anwenden [1]). —

1) R. Ulbricht sieht sich durch obige Mittheilungen veranlasst zu erklären, dass er schon 1874 Versuche, die festen Stoffe des Weines durch Eintrocknen desselben über Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid zu bestimmen, mit Erfolg ausführen liess. Vergl. Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 128.

E. Houdart[1]) analysirte französische Weine (500 Sorten) und hebt dabei die Schwierigkeit der Bestimmung der Extraktmenge hervor, da nicht nur die Dauer des Trocknens, sondern auch der Modus und endlich auch die Art der Gefässe von Einfluss auf das Gewicht des Rückstandes sei. Ausserdem influiren auf die Extraktmenge die Qualität der Ernte, die Natur und das Alter der Weinstöcke, das Alter des Weines, das Gypsen, das Klären etc. In einer späteren Notiz[2]) schlägt er die Bestimmung des Extraktes *auf aräometrischem Wege* vor. Man bestimmt mittels des Alkoholometers den Titer des Weines und sucht in den Gay-Lussac'schen Tafeln, welche die Dichten der Alkohol-Wassergemische bei 15⁰ geben, das entsprechende Gewicht von 1 Liter eines solchen Weines. Andererseits bestimmt man mittels eines genauen Aräometers die Dichte des Weines. Hierauf subtrahirt man beide Dichten von einander und multiplicirt die Differenz mit 2,06. So erhält man mit hinreichender Genauigkeit das Extraktgewicht. Die Methode lässt sich auf Weine mit 7 bis 15 Proc. Alkohol und 15—30 Grm. Extrakt im Liter anwenden. Für sehr zuckerreiche Weine ist sie nicht anwendbar. Die Messungen müssen bei 15⁰ ausgeführt werden; anderenfalls ist eine Correction anzubringen, worüber der Verf. noch eine Tabelle veröffentlichen wird. —

E. Reichardt[3]) untersuchte eine Anzahl Weinsorten auf Glycerin[4]), Asche, Extrakt, Alkohol und Säure. Die Ergebnisse der Arbeit sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

a) *Rheinweine.*

	Spec. Gew.	Säure	Alkohol	Extrakt	Asche	Glycerin
Nierst. Kranzb. 1875	0,994	0,410	9,95	2,794	0,260	1,326
Nackenheimer 1874	0,993	0,420	8,63	2,536	0,216	0,978
Nierst. Brudersb. 1874 (Auslese).	0,993	0,533	9,90	2,268	0,228	1,368
Michelsb. Auslese 1874	0,990	0,495	11,00	2,500	0,188	1,158
Rauenthaler 1874	0,996	0,688	8,63	3,020	0,210	1,196
Nierst. Rehbach 1870 (Auslese).	0,995	0,580	9,69	4,195	0,250	1,498
Hochheimer Berg 1870	0,993	0,713	9,90	2,630	0,214	0,978
Gräfenberger 1868	1,000	0,517	9,90	4,390	0,190	1,664

b) *Französische Rothweine.*

	Spec. Gew.	Säure	Alkohol	Extrakt	Asche	Glycerin
St. Estèphe 1874	0,997	0,600	9,00	2,976	0,280	1,038
Cantenac 1874	0,995	0,600	7,88	2,608	0,236	1,408
Gr. Moulis 1875	0,995	0,600	10,13	2,380	0,240	0,874
Ponjeaux 1875	0,995	0,600	8,68	2,534	0,216	1,102

1) E. Houdart, Bull. de la soc. chim. 1877 XXVII Nr. 12 p. 551; Chemic. News 1877 XXXVI Nr. 926 p. 90.

2) Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVIII Nr. 2 p. 59.

3) E. Reichardt, Archiv der Pharm. 1877 VIII August p. 142—152.

4) Genaue Glycerinbestimmungen der Weine Oesterreich-Ungarns von J. J. Pohl siehe in dessen Chem. techn. Untersuchungen österreich. Weine. Wien, 1864 p. 122.

c) *Französische Weissweine.*

	Spec. Gew.	Säure	Alkohol	Extrakt	Asche	Glycerin
Barsac 1869	1,020	0,430	10,50	5,020	0,410	1,537
Sauternes 1865	0,996	0,592	10,88	3,700	0,295	1,150

d) *Auktionsweine.*

	Spec. Gew.	Säure	Alkohol	Extrakt	Asche	Glycerin
Rothwein	0,992	0,980	9,65	2,376	0,190	0,620 [1])
Champagner	1,042	0,600	12,00	15,246	0,165	0,090 [2])

e) *Jenaer Weine.*

	Spec. Gew.	Säure	Alkohol	Extrakt	Asche	Glycerin
Weisswein 1871	0,994	0,507	7,88	2,250	0,230	0,543
Desgl. 1874 (mit Rohrzucker).	0,998	0,615	5,25	1,950	0,262	0,322
Desgl. 1874 (mit Stärkezucker).	1,006	0,473	6,57	3,850	0,180	0,540 [3])
Rothwein 1875	0,999	0,600	4,20	2,230	0,275	0,435

f) *Frankfurter Aepfelwein.*

	Spec. Gew.	Säure	Alkohol	Extrakt	Asche	Glycerin
1875	1,000	0,483	4,40	2,413	0,394	0,744

Dieser Vergleich ergibt zunächst das Resultat hinsichtlich des Glycerins, dass die mehr nördlich gelegenen Weingegenden weit weniger Glycerin erzeugen; bei den zur Untersuchung gezogenen Rheinweinen schwankt das Glycerin zwischen 0,978—1,669, bei den französischen Weinen zwischen 0,874—1,537, die Jenaer Weine ergeben 0,322—0,540. Der hier meist völlig unvermischt gährende Rothwein enthält 0,435 Proc. Der künstlich gefärbte Rothwein aus der Auktion gibt auch nur 0,620 Proc. Glycerin, verräth also deutlich den Ursprung, und der Champagner enthält überhaupt fast gar kein Glycerin [4]). Wenn man auch — fährt der Verf. fort, — hier und da eine Beziehung zwischen Alkohol und Glycerin zu bemerken glaubt, oder zwischen Abdampfrückstand und Glycerin, so ist es doch nicht möglich, einen festen Anhaltepunkt zu gewinnen. Man könnte wohl den Satz aufstellen, dass starke, gute, unverfälschte Weine aus der Rheingegend, wie aus Bordeaux 1 — 1,5 Proc. Glycerin enthalten. Für andere Lagen müssen die Untersuchungen noch angestellt werden. Unverfälschte Weine geben bei der Behandlung des Abdampfrückstandes mit Kalk und Alkohol reines farbloses Glycerin. Mit Stärkezucker gallisirte Weine zeigen bei dergleichen Behandlung ein Gemenge von Glycerin mit einem dextrinähnlichen Körper. Dieser letztere kann leicht vom Glycerin durch Behandlung mit einer Mischung von Alkohol und Aether geschieden werden, in welcher sich nur das reine Glycerin löst. Hinsichtlich der optischen Eigenschaften dieses dextrinähnlichen Körpers wurde bei dieser Untersuchung stets eine Indifferenz beobachtet. Weine, direkt auf die Polarisation geprüft, gaben oft dasselbe indifferente Verhalten, namentlich der mit Stärkezucker

1) Neben 0,650 Proc. dextrinähnlichen Stoff.
2) Desgl. mit 0,190 Proc.
3) Desgl. 0,100 Proc.
4) Aus welcher Fabrik war denn dieser glycerinlose Champagner? Viele der deutschen moussirenden Weine enthalten weit mehr Glycerin wie die zu ihrer Herstellung dienenden Weine. D. Redakt.

gallisirte jenenser Wein *polarisirte* sogar deutlich *nach links*. Demnach sind diese optischen Prüfungen erst noch weiter zu verfolgen, versprechen aber brauchbare Resultate. —

R. Kayser[1]) bestimmte den Phosphorsäuregehalt einer Anzahl Weine. Es wurden in folgenden Weinen nachstehende Mengen Phosphorsäure (P_2O_5) auf 100,0 Cubikcentim. Wein berechnet, gefunden:

Tokayer 1874er (besonders ausgezeichnete Qualität)	0,028 Grm.
Tokayer 1874er (gewöhnliche Qualität)	0,019 „
Angeblicher Tokayer (ein süsser Ungarwein von unbekannter Herkunft)	0,015 „
Ruster Ausbruch, 1870er	0,026 „
Alicante, 1870er	0,025 „
Marsala, 1872er	0,019 „
Xeres, 1870er	0,010 „
Madeira, 1868er	0,021 „
Malaga, 1874er	0,058 „
Portwein, 1868er	0,029 „
Pedro Ximenes	0,037 „
Bordeaux, 1875er	0,005 „

C. R. Alder Whright[2]) betrachtet das Eisen auf Grund seiner Untersuchungen als einen constituirenden Bestandtheil des Weines. Er untersuchte australische Weine und fand in

rothem	weissem
0,00130	0,00130 Proc. Eisenoxydul

also die gleiche Menge.

Hanamann[3]) untersuchte 40 Weine Böhmens. Es fand sich

	Alkohol Gewichts-	Volumen- Procente	Säure	Extrakt. Proc.	Asche
α) Weissweine.					
1868	10,74	13,31	0,607	2,01	0,133
1872	10,09	12,48	0,652	2,04	0,150
1874	9,83	12,16	0,624	1,96	0,149
1875	9,51	11,78	0,556	1,99	0,156
1873	8,65	10,72	0,563	1,95	0,177
Mittel	9,76	12,09	0,60	1,99	0,15
β) Rothweine.					
1868	9,96	12,34	0,614	2,24	0,218
1872	9,37	11,61	0,548	2,16	0,215
1874	9,36	11,58	0,515	2,15	0,212
1875	8,84	10,95	0,571	2,20	0,242
1873	7,50	9,31	0,562	2,31	0,226
Mittel	9,00	11,16	0,56	2,21	0,22

Der Zuckergehalt derselben ist sehr gering; er beträgt höchstens 0,2 Proc.

1) R. Kayser, Mittheil. des Bayer. Gewerbemuseums 1877 Nr. 20 p. 77.
2) C. R. Alder Whright, Chemic. News 1877 XXXVI Nr. 920 p. 16.
3) J. Hanamann, Fühling's landwirthschaftl. Zeit. 1876 p. 801; Dingl. Journ. CCXXV p. 311.

C. Weigelt[1]) untersuchte eine Anzahl Elsässer Weine (von 1874) mit folgendem Resultate:

Ursprung		Qualität	Spec. Gew.	1 Hektoliter enthält:			
Gemeinde	Gelände			Alkohol	Zucker	Gesammtsäure	Extrakt
				Liter	Kilogr.	Kilogr.	Kilogr.
Hattstadt	Scherkessel	1	0,9912	11,300	0,091	0,656	1,496
"	Holzweg	1	0,9919	10,050	0,080	0,652	1,295
"	Goldschmitt	1	0,9905	10,700	0,051	0,630	1,262
Geberschweier	Goldert	1	0,9924	10,450	0,087	0,690	1,349
"	Haul	1	0,9920	9,850	0,050	0,641	1,287
"	Brückle	2	0,9897	10,800	0,050	0,662	1,287
"	Gugger	3	0,9936	9,250	0,050	0,671	1,540
Rufach	Hartweg	1	0,9916	9,750	0,050	0,592	1,228
"	Gelbühl	2	0,9912	11,050	0,050	0,658	1,237
"	Risthor	3	0,9917	10,500	0,050	0,637	1,432
Westhalten	Haul	1	0,9927	9,750	0,054	0,617	1,287
"	Garten	1	0,9930	9,700	0,050	0,705	1,303

Merrick[2]) analysirte californische Weine: I. California Riesling 1865, blassstrohgelber und angenehm lieblicher Wein: II. California Gutedel 1868, besserer Wein als der Riesling, wenn auch von denselben Haupteigenschaften; liebliche Blume und ebenso blassgelb; III. Muscatel 1870, starker Wein, welcher den Muscatgeruch und -geschmack besitzt, Farbe strohgelb; IV. Angelica No. 1, sehr süsser, fast syrupartiger Wein von leidlicher Blume, unangenehmem Nachgeschmack, Farbe bräunlich; V. Angelica No. 2, sehr verschieden von No. 1, einem schlechten starken Syrup sehr ähnlich, wahrscheinlich mit Spiritus gemischt, Farbe bräunlich; VI. California Hock, schlechter und stärkerer Wein als der entsprechende deutsche Hochheimer, Farbe die des gewöhnlichen Hochheimers:

	I	II	III	IV	V	VI
Spec. Gew. bei 15,5°	0,989	0,9906	0,9901	1,0591	0,9835	—
Alkohol nach Vol.	12,000 Proc.	11,0 Proc.	13,0 Proc.	11,50 Proc.	21,0 Proc.	14,0 Proc.
Rückstand bei 100°	2,050	1,99	2,45	13,20	2,40	1,80
Asche	0,260	0,21	0,24	0,272	0,10	0,20
Alkalien als K_2CO_3	0,010	0,024	0,03	0,045	—	0,031
Unlösl. Rückstand	0,053	0,04	0,008	0,004	—	0,04

Hiernach sind die Weine Californiens stärker als die denselben entsprechenden Deutschlands. Verf. nimmt an, dass allen Spiritus zugesetzt sei.

1) C. Weigelt, Annal. der Oenologie 1876 p. 439; Dingl. Journ. CCXXVI p. 108.
2) Merrick, Americ. Chemist 1875 Nr. 68; Archiv d. Pharm. (3) IX p. 544.

R. Kayser[1]) untersuchte einige im Handel vorkommende Tokayerweine. Die nach der Stadt Tokay benannten Ungarweine stammen von mehreren Orten des Hegyalja-Gebirges und zeichnen sich durch gewisse Eigenschaften vor den übrigen Weinen sowohl Ungarns wie anderer Länder aus, und gerade diese Eigenschaften sind derartige, dass der Tokayerwein durch dieselben besonders als Stärkungsmittel für Kranke, Reconvalescenten und Kinder medicinische Verwendung findet. — Zu den Eigenthümlichkeiten eines echten Tokayerweines gehört unter andern ein verhältnissmässig beträchtlicher Gehalt an phosphorsauren Salzen, sowie ein sich nur im genannten Weine findender aromatischer Stoff, welcher demselben den charakteristischen Geruch und Geschmack des frisch geschnittenen Brodes gibt. — In nachstehender Zusammenstellung sind nun die Untersuchungsresultate mehrerer als Tokayerweine verkaufter Weine aus verschiedenen Bezugsquellen Nürnbergs enthalten.

	Alkohol	Extrakt	Asche	Phosphorsäure	Zucker	Säure
I.	13,6	18,0	0,27	0,028	12,4	0,21
II.	13,4	11,6	0,33	0,019	7,9	0,20
III.	15,0	13,6	0,46	0,015	11,4	0,19
IV.	11,5	38,5	0,25	0,032	33,9	0,34
V.	13,5	17,8	0,26	0,028	12,3	0,22

Die Zahlen beziehen sich auf den Gehalt in 100,0 Cubikcentim. Wein in Grammen, mit Ausnahme des Alkohols, der in den gebräuchlichen Volumprocenten angegeben ist. Von den untersuchten fünf Weinen besassen nur I, II und V den erwähnten charakteristischen Geruch und Geschmack, waren mithin richtige Tokayerweine, wenn auch von verschiedener Qualität. Bei Wein III und IV sprechen der fehlende Geruch und Geschmack des echten Tokayers, sowie die übrigen bei ihnen gefundenen Zahlen gegen ihre Identität mit echten Tokayerweinen.

Berthelot[2]) analysirte einen antiken Wein, der in einem zugeschmolzenen Glasgefäss in dem römischen Kirchhofe von Aliscamps bei Arlès aufgefunden worden war. Die gelbe Flüssigkeit enthielt einen festen Körper, der durch wiederholte Filtration entfernt werden musste. 1 Liter des Weines enthält: 45 Cubikcentim. Alkohol, 3,6 Grm. Weinsäure, 0,6 Grm. Kaliumbitartrat, 1,2 Grm. Essigsäure, Calciumtartrat und Spuren von Essigäther.

C. Nessler[3]) macht ein Verfahren bekannt, den Wein mittelst Salicylsäure vor den Einwirkungen der Luft zu schützen, ohne

1) R. Kayser, Mittheil. des Bayer. Gewerbemuseums 1877 Nr. 9 p. 33.
2) Berthelot, Compt. rend. LXXXIV p. 1060; Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVII Nr. 12 p. 530; Monit. scientif. 1877 Juin p. 604; Chemic. News 1877 XXXV Nr. 916 p. 253; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 1176.
3) C. Nessler, Weinlaube VIII p. 201; Dingl. Journ. CCXXIII p. 441; Württemberg. Gewerbebl. 1877 Nr. 31 p. 317; Chemic. News 1877 XXXVI Nr. 35 p. 80.

dass es nothwendig ist, solche demselben direkt zuzusetzen. Er empfiehlt zur Abhaltung der in der Atmosphäre enthaltenen Keime vom Wein in folgender Weise Salicylsäure in Verbindung mit Paraffin anzuwenden. In geschmolzenem Paraffin werden 2 Proc. Salicylsäure aufgelöst; dann werden Stückchen Holz von 15 Millim. Länge und etwa 2 Millim. Dicke oder kleine Stückchen Kork damit getränkt. Wirft man nach dem Erkalten diese getränkten Stückchen auf den Wein, so breiten sie sich auf demselben aus, und verhindern die Bildung von Kahm und Essigpflänzchen. Verschiedene Weine, die 4 Wochen lang in offenen Flaschen standen, blieben mit solchen Hölzchen bedeckt vollständig unverändert, während dieselben Weine unter sonst gleichen Verhältnissen ohne solche Hölzchen nach 8 Tagen ganz trübe und schlecht waren. Ist schon Kahm auf dem Wein, so bringt man die Hölzchen in das Fass, und giesst sorgfältig etwas Weingeist darauf. Die Pflänzchen werden durch letzteren getödtet, setzen sich zu Boden, und der Wein wird durch jene Hölzchen vor der Neubildung des Kahms geschützt. Für ein Fass von einigen Hektolitern werden die Kosten 15 bis 20 Pfg. nicht übersteigen. J. Troost[1]) will das Nämliche wie Nessler erreichen, wenn er die durch einen eigenthümlich geformten Spund eintretende Luft in Woulff'schen Flaschen durch eine Lösung von Salicylsäure streichen lässt. Fr. Anthon[2]) bespricht die Einwirkung von Salicylsäure auf Most, sich dabei auf Neubauer's Versuche stützend. Ed. Robinet[3]) weist Salicylsäure im Weine in folgender Weise nach. 100 Cubikcentim. werden durch überschüssiges Blei gefällt und filtrirt. Das Filtrat wird mit Schwefelsäure in Ueberschuss versetzt, um das Blei zu fällen, worauf abermals filtrirt wird. Gibt man zum klaren Filtrate einige Tropfen Eisenchloridlösung, so entsteht bei Gegenwart der geringsten Spur Salicylsäure eine schön violette Färbung, welche für diese Säure charakteristisch ist. Man kann auf diese Weine 2 — 3 Milligrm. Salicylsäure in 1 Liter Wein nachweisen. — Zu beachten ist, dass bei dieser Prüfung die Flüssigkeit immer überschüssige Schwefelsäure enthalten muss. — Um sich zu überzeugen, dass die Schwefelsäure frei von Eisensalzen ist, verdünnt man die zu prüfende Säure mit dem zehnfachen Gewichte Wasser und fügt eine Spur Salicylsäure hinzu. Enthält die Säure die geringste Menge Eisen, so erscheint sofort die violette Färbung.

Bogdan Hoff[4]) (in Krakau) empfiehlt die phosphorsaure Thonerde als „vorzügliches Conservir-“, Klärungs- und Entsäuerungsmittel. Im Uebrigen sei auf die Abhandlung verwiesen. H. W.

---

1) J. Troost, Weinbau III p. 29.

2) Fr. Anthon, Organ des Central-Vereins für Rübenzuckerindustrie in der Oesterreichisch-Ungar. Monarchie, redigirt von Otto Kohlrausch 1877 Septbr. p. 616.

3) Ed. Robinet, Compt. rend. LXXXIV p. 1321; Monit. scientif. 1877 Nr. 7 p. 732; Bayer. Bierbrauer 1877 Nr. 20 p. 297.

4) Bogdan Hoff, Industrie-Blätter 1877 Nr. 39 p. 345.

Dahlen[1]) empfiehlt das Einschwefeln der Fässer durch Verbrennen von Schwefelkohlenstoff (in einer besonders construirten Lampe; siehe *Lampen*) vorzunehmen.

Das Gypsen des Weines, über welches früher schon Hessel[2]), Hugounenq[3]), Poggiale[4]), Bouchardat[5]), Bussy und Buignet[6]) und Chancel[7]) Mittheilungen brachten, ist nun auch von Griessmayer[8]) besprochen worden. Man setzt den gequetschten Trauben vor der Gährung Gyps zu, in der Absicht, die Farbe des rothen Weines hierdurch intensiver zu machen, einen echt weinigen Geschmack zu erzielen, spätere Nachgährung zu verhindern und überhaupt conservirend zu wirken. Bei dieser Gelegenheit wird aus Schale und Fleisch mehr Weinstein extrahirt, als es ohnedies der Fall wäre. Auf 100 Kilogrm. Trauben werden 2 Kilogrm. Gyps und bei nicht ganz reifen Trauben oft mehr gegeben. Der chemische Process hierbei besteht zunächst darin, dass sich der Gyps mit dem Weinsteine umsetzt, dass sich weinsaurer Kalk ausscheidet und dafür schwefelsaures Kali in Lösung geht. Das schwefelsaure Kali ist aber ein Salz, das purgirend wirkt — zumal das saure Salz, das hierbei entsteht. Das Gypsen ist daher, nach der Meinung des Verf.'s, ein gesundheitsschädlicher Akt. Gegypste Weine enthalten nach Chevallier 4 bis 6 Grm. Kaliumsulfat; nach Poggiale 1 bis 12 Grm. Kaliumsulfat; nach Bussy 2,75—7 Grm. Kaliumdisulfat. Nach Chevallier schwankt der Normalgehalt des Weines an H_2SO_4 im Liter zwischen 0,109 und 0,328 Grm., was einem Gehalte von 0,194—0,583 schwefelsaurem Kali entspricht. Es entsteht nun die Frage, welche Mittel stehen zu Gebote, um gegypsten von reinem Weine zu unterscheiden, da ja auch im normalen Weine schon Schwefelsäure und Kali sich vorfinden und daher eine rein qualitative Probe mit Chlorbarium keinen beweiskräftigen Aufschluss geben kann. Wenn man den chemischen Process des Gypses verfolgt, so entsteht zunächst unter Ausscheidung neutralen Calciumtartrates freie Weinsäure und neutrales Kaliumsulfat:



$$2(C_4H_5KO_6) + CaSO_4 = C_4H_4CaO_6 + K_2SO_4 + C_4H_6O_6.$$

Dann wirkt aber und theilweise wohl schon in statu nascendi die freie Säure in der Art auf das Sulfat ein, dass wieder Ditartrat und saures Kaliumsulfat entstehen:



$$K_2SO_4 + C_4H_6O_6 = KHSO_4 + C_4H_5KO_6.$$

Wird nun ein solcher Wein eingeäschert, so ist die Asche davon neutral, mit Salzsäure übergossen, entwickelt sie keine Kohlensäure, aber mit

1) H. W. Dahlen, Der Weinbau 1877 III Nr. 8 p. 119.
2) Jahresbericht 1856 p. 237.
3) Jahresbericht 1857 p. 284.
4) Jahresbericht 1859 p. 386.
5) Jahresbericht 1859 p. 388.
6) Jahresbericht 1865 p. 514.
7) Jahresbericht 1865 p. 515.
8) Griessmayer, Industrie-Blätter 1877 Nr. 28 p. 250; Chem. Centralbl. 1877 p. 526.

Chlorbarium entsteht aus saurer Lösung reichliche Fällung. Man kann sich den Einäscherungsprocess nach dem Verf. in folgender Weise vorstellen:



$$KHSO_4 + C_4H_4KO_6 + 5O = K_2SO_4 + 4CO_2 + 3H_2O.$$

Alles Kali geht an die Schwefelsäure. Wird aber gewöhnlicher Wein eingeäschert, so entsteht aus der Verbrennung des Weinsteins Kaliumcarbonat, und die Asche reagirt daher alkalisch, braust, mit Säuren behandelt, auf und gibt mit Chlorbarium nur geringen Niederschlag. Man sollte daher glauben, dass aus der Reaktion der Weinasche ein sicherer Schluss auf die Reinheit oder Fälschung eines Weines gezogen werden könne. Dies ist aber nur zur Hälfte richtig. Man muss nämlich daran denken, dass der Wein, der zum Consume gelangt, sehr häufig vorher verschnitten worden ist. Wenn nun ein gegypster Wein mit einem ungegypsten vermischt worden war, so gestaltet sich die Sache anders. In diesem Falle hat man nämlich neben dem Kaliumdisulfat einen Ueberschuss von Weinstein, so dass beim Einäschern nicht alles Kalium von der Schwefelsäure in Beschlag genommen werden kann und der Ueberschuss als Carbonat in der Asche erscheint:

$$KHSO_4 + 3(C_4H_5KO_6) + 15O = K_2SO_4 + K_2CO_3 + 11CO_2 + 8H_2O.$$

Diese Asche reagirt daher ebenfalls alkalisch, braust mit Säuren auf und gibt mit Chlorbarium einen Niederschlag. Folglich gibt weder die Alkalinität der Asche, noch die Eigenschaften mit Salzsäure aufzubrausen, einen Beweis für die Aechtheit, aber die Neutralität und das Nichtaufbrausen ist ein Beweis für die Fälschung. Eine für französische Verhältnisse sehr praktische Bestimmungsmethode des Gypses rührt von Marty[1]) her. Er löst 14,0068 Grm. krystallisirtes Chlorbarium zu einem Liter bei 15° unter Zusatz von 50 Cubikcentim. conc. Salzsäure. 10 Cubikcentim. davon entsprechen gerade 0,1 Grm. $KOSO_3$. Setzt man nun hiervon 3 Cubikcentim. zu 50 Cubikcentim. Wein, so werden alle im Weine normal existirenden Sulfate gefällt. Entsteht nun nach dem Filtriren durch weiteren Zusatz von Chlorbarium noch eine Fällung, so ist der Wein gefälscht. Uebrigens wird auch zu fertigem Weine öfters gebrannter Gyps gesetzt, um ihn zu klären und feuriger zu machen. Dieser Process erscheint unbedenklich, da bei dem entwickelten Alkoholgehalte des fertigen Weines fast kein Gyps in Lösung geht, dagegen alle trübenden Substanzen sich damit niederschlagen und der Wassergehalt des Weines vermindert wird, indem der gebrannte Gyps ca. 20 Proc. Wasser chemisch und noch mehr mechanisch bindet[2]).

---

1) Marty, Monit. scientif. 1877 Nr. 429 p. 990. (Das Gypsen der Weine ist in Frankreich allgemein eingeführt. Nach einer Verordnung des französ. Kriegsministeriums vom 16. August 1876 darf der den Militärhospitälern gelieferte Wein höchstens 2,0 Grm. Kaliumsulfat pro Liter enthalten. D. Red.)

2) Die Anwendung von gebranntem Gyps zur Klärung und „Verbesserung" des Weines ist eine uralte Manipulation. Vergl. Hessel, Annal. der Chemie u. Pharm. XCVIII p. 334.

E. Reichardt[1]) (in Jena) bestimmt das Glycerin im Weine auf folgende Weise, wobei er von Pasteur's Arbeit[2]) ausgeht. Letzterer behandelt den Abdampfrückstand des Weines, das Extrakt, mit einem Gemisch von Alkohol und Aether und bringt dadurch Bernsteinsäure, wie Glycerin in Lösung. Nach Entfernung des Alkohols soll dann mit Kalkwasser neutralisirt, bei gelinder Wärme wiederverdunstet und abermals mit Alkohol und Aether behandelt werden, wobei der bernsteinsaure Kalk geschieden und reines Glycerin gelöst wird, was dann nach dem Verdunsten des Filtrates in gelinder Wärme hinterbleibt. Diese Bestimmung hat Verf. dahin vereinfacht und nur für das Glycerin in Anwendung gebracht, dass er dem Weinextrakte sofort Kalk (gelöschten) zufügt, bis zum schwachen Vorwalten. Hierdurch werden Bernsteinsäure, auch Zucker, in die in Alkohol unlöslichen Kalkverbindungen überführt. Kocht man den Trockenrückstand sodann mit Alkohol (90 Proc.) aus, so hinterbleibt beim Eindunsten des Filtrates im Wasserbade das Glycerin völlig rein und fast farblos, auch bei Rothweinen. Gegenversuche ergaben sehr übereinstimmende Resultate und zwar erhielt Verf. fast stets mehr noch als Pasteur. Die Zahlen ergeben bei völlig reinen Weinen 0,978—1,667 Proc. Glycerin, immerhin würde ein künstlicher Zusatz von demselben leicht durch die Vermehrung zu erkennen sein. Bei gallisirten Weinen findet sich in der alkoholischen Lösung gleichzeitig der von C. Neubauer[3]) beobachtete dextrinähnliche Körper, leicht erkennbar in der Verdickung des Abdampfrückstandes. Derselbe kann dann noch vom Glycerin geschieden werden durch wiederholte Behandlung mit absolutem Alkohol, oder auch etwas Zusatz von Aether, wo sodann dieser aus dem Stärkezucker herrührende Körper hinterbleibt[4]).

C. Neubauer[5]) macht weitere Mittheilungen über das optische Verhalten gallisirter Weine[6]). Bei der Untersuchung von Weissweinen füllt man dieselben je nach der Färbung in die 100 oder 200 Millim. lange Röhre eines Polaristrobometers von Wild und prüft bei Natriumlicht, ob Rechtsdrehung eintritt. Von Rothweinen verdampft man 100 Cubikcentim. auf 50 Cubikcentim., versetzt mit reiner Thierkohle, filtrirt und verwendet das auf 100 Cubikcentim. verdünnte Filtrat zur optischen Untersuchung. Ist hierdurch keine Entfärbung erzielt,

---

1) E. Reichardt, Archiv der Pharm. 1877 VII Nr. 5 p. 408.

2) Jahresbericht 1859 p. 412; 1872 p. 582.

3) Jahresbericht 1876 p. 810.

4) Eine einfache und sichere Bestimmungsweise des Glycerins gehört trotz der Arbeiten von Pasteur, Macagno und Maumené (vergl. Jahresbericht 1875 p. 839) immer noch zu den frommen Wünschen der Oenochemiker. Eine solche erscheint um so wichtiger, als das Glycerin entschieden beim Lagern der Weine weiter zerlegt wird und zu einer sekundären, obschon sehr geringen Nachgährung, sowie Geschmacksbildung beiträgt. D. Redakt.

5) C. Neubauer, Zeitschrift für analyt. Chemie 1877 p. 201; Dingl. Journ. CCXXV p. 309; Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVIII Nr. 4 et 5 p. 232.

6) Jahresbericht 1875 p. 839; 1876 p. 810.

so versetzt man 100 Cubikcentim. Wein mit 100 Cubikcentim. Bleiessig, filtrirt und behandelt, wenn nöthig, vor der Verwendung noch mit Thierkohle. Von den vom Verf. mitgetheilten Analysen folgt hier die eines reinen 1874er Weissweines (I) und die eines gallisirten Weines (II):

	I.	II.
Alkohol	7,85 Proc.	6,66 Proc.
Freie Säure	1,99	0,50
Zucker	0,59	0,895
Drehung der Polarisationsebene nach rechts	0	6,4°

Andere gallisirte Weine zeigten in einer 200 Millim. langen Röhre 0,8 bis 2,5° Rechtsdrehung. Der Verf. bemerkt hierzu mit Recht, er könnte diese Blumenlese noch bedeutend vermehren; doch würden die mitgetheilten Beispiele genügen, um zu zeigen, dass die Keller unserer Weinhändler und Weinproducenten noch erhebliche Mengen dieser Kunstprodukte beherbergen. Er wolle die oft besprochenen Fragen, ob gallisirte Weine gesundheitsschädlich sind oder nicht, und ob man das Gallisiren mit Kartoffelzucker verbieten soll oder nicht, nicht weiter berühren; mit Recht aber könne man verlangen, dass der Weinfabrikant sein Kind beim rechten Namen nenne. Wer einen mit Traubenzucker gallisirten Wein als Naturprodukt verkauft, begeht, darüber sind wohl die Freunde wie Gegner des Gallisirens einig, eine Fälschung, die aufhören muss, sobald die hier besprochene Prüfungsmethode allgemein beim Ankauf der Weine in Anwendung gezogen wird. Allerdings sei das Gallisiren mit Kartoffelzucker nicht die einzige übliche sogenannte Weinverbesserungsmethode. Zusätze von Rohrzucker, Alkohol, Wasser, Glycerin etc. sind ebenfalls an der Tagesordnung und können nicht immer, ja oft gar nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Allein der Verbrauch von unreinem Kartoffelzucker ist bis jetzt in der Weintechnik ein sehr bedeutender gewesen und wird es auch bleiben, wenn der Consument sich nicht entschliesst, von den Mitteln einstweilen Gebrauch zu machen, die ihm die Wissenschaft bis jetzt zur Entdeckung einer weit verbreiteten Fälschung zu bieten im Stande ist. Die optische Prüfungsmethode der Weine wird, wenn sie auch das Gallisiren mit Kartoffelzucker nicht beseitigt, doch den Fabrikanten zwingen, sein Fabrikat als Kunstwein und nicht mehr als Naturwein in den Handel zu bringen. —

M. Buchner[1]) (in Graz) lieferte unter der Ueberschrift: „Oenochemische Untersuchungen“ schätzbare Beiträge zur Weinprüfungsfrage. Die chemische Literatur gibt uns eine grosse Anzahl von Weinanalysen, welche sich jedoch meist auf bessere Sorten bezogen, während leichtere und billige Weine weniger Gegenstand der chemischen Untersuchung waren. Um nun ganz sichere Anhaltspunkte für die Beurtheilung von Weinen im chemischen Sinne zu gewinnen, hat Verf. in einer Reihe von Weinen den Procentgehalt an Alkohol, Extrakt,

1) M. Buchner, Dingl. Journ. CCXXVI p. 581.

Säure und Mineralbestandtheilen bestimmt, wobei er hervorhebt, dass der Alkoholgehalt durch Destillation, der Extraktgehalt durch Trocknen bei 105° im Luftstrome ermittelt, die Säure aber als Weinsäure berechnet wurde.

Sorte	Alkohol Gew.-Proc.	Alkohol Vol.-Proc.	Extrakt	Säure	Asche
Weissweine					
Marburger . .	5,8	7,2	1,86	0,7	0,12
Sausaler . . .	4,9	5,9	1,72	0,7	0,08
Windisch Bücheln	5,6	7,0	1,60	0,8	0,13
„ „	5,0	6,1	1,2	0,5	0,08
Marburger . .	7,9	9,9	1,4	0,7	0,14
Windisch Bücheln	7,09	8,9	4,4	0,8	0,16
„ „	6,95	8,6	4,2	0,8	0,15
„ „	7,37	9,1	1,35	0,75	0,11
Marburger . .	8,48	10,5	1,9	0,7	0,20
„ . .	8,41	10,5	1,7	0,6	0,16
Radkersburger .	9,2	11,4	1,4	0,8	0,11
Fünfkirchner .	8,0	10,0	1,2	0,8	0,16
„ .	9,36	12,0	1,25	0,6	0,18
„ .	7,9	9,9	1,73	0,8	0,14
Weissweine (beanstandet)	3,4	4,3	1,2	0,6	0,05
	6,4	8,0	1,0	0,7	0,08
	4,81	6,0	1,0	0,7	0,07
	5,2	6,5	1,1	0,5	0,07

Sorte	Alkohol Gew.-Proc.	Alkohol Vol.-Proc.	Extrakt	Säure	Asche
Rothwein					
Tiroler . . .	8,2	10,1	1,9	0,8	0,23
Südtiroler . .	8,13	10,0	1,6	0,8	0,28
Fünfkirchner .	11,0	13,6	2,3	0,8	0,15
„ .	9,8	11,9	2,4	0,8	0,16
Sausaler . . .	6,4	8,0	1,89	0,8	0,12
Schilcher . . . (aus Budapest beanstandet)	9,7	12,0	0,60	0,45	0,05
Flaschenweine					
Jerusalemer weiss	15,58	19,0	1,7	0,8	0,14
Niersteiner . .	10,54	13,0	2,1	0,8	0,25
Seczarder roth .	9,78	11,9	2,4	0,6	0,18
„ „ .	9,8	11,9	1,4	0,8	0,19
Vöslauer roth .	11,85	14,5	2,4	0,8	0,23
Meneschen Ausbr.	11,23	13,9	24,0	1,1	0,22
Marsala . . .	13,81	16,8	5,5	0,8	0,32

Aus diesen Analysen ergibt sich nun, dass leichte Weine der Steiermark und des angrenzenden Ungarns meist zwischen 6 und 9 Gew.-Proc. Alkohol, 1,2 bis 2,5 Proc. Extrakt, 0,6 bis 0,8 Proc. Säure und 0,11 bis 0,18 Proc. Asche enthalten; nur die Tirolerweine waren aschenreicher, die Extraktbestandtheile waren in normaler Menge vorhanden und zeigten nur geringe Mengen von Traubenzucker. Bei Vergleichung obiger Zahlen ergibt sich nun, *dass eine bestimmte Beziehung zwischen Alkohol-, Extrakt- und Aschengehalt* besteht. Nach Mohr erreicht der Aschengehalt der Weine selten 0,5 Proc., nach van Gokow, Diez und C. Neubauer schwankt derselbe zwischen 0,11 bis 0,6 Proc.; Verf. hat in einer Sorte echten Weines als Minimum 0,11 Proc. bei 1,4 Proc. Extraktgehalt gefunden. Geht man von der Erwägung aus, dass der Traubensaft bei einem gewissen Gehalt von gährungsfähigem Zucker auch eine gewisse Menge von Mineralbestandtheilen enthält, welche bei der Veraschung des Weines einen bestimmten Zahlenwerth darstellen, so müssen Weine von normalem Alkoholgehalte auch eine entsprechend grosse Aschenmenge aufweisen; ein zu niedriger

Aschengehalt wird also bei niedrigem Alkoholgehalt auf Verdünnung, bei normalem Alkoholgehalte auf Verdünnung mit Wasser und Zusatz von Alkohol schliessen lassen. Fünf gerichtlich beanstandete Weinsorten, welche zur chemischen Untersuchung gelangten, zeigten auch einen abnorm geringen Aschengehalt, während der Extraktgehalt nicht in gleichem Maasse erniedrigt erschien; Verf. ist der Meinung, dass die Beziehung zwischen Alkohol- und Aschengehalt in den meisten Fällen willkommenen Aufschluss über die Qualität des Weines liefern wird. Ausser einer Reihe von leichten Weinen wurden auch einige bessere Sorten in den Kreis der Untersuchung gezogen, wodurch die vorstehenden Folgerungen nur bestätigt werden; nur bei den Ausbruchweinen, welche übrigens mehr oder weniger als Kunstprodukte zu bezeichnen sind, steht der Aschengehalt zu dem Extraktgehalt in abnormem Verhältnisse, während die Beziehung zwischen Alkohol- und Aschengehalt als normal gefunden wurde; der hohe Extraktgehalt ohne entsprechend höherem Gehalt an Mineralbestandtheilen spricht also für direkten Zuckerzusatz. Man werde zwar einwenden können, dass ihrer Zusammensetzung nach gut nachgeahmte Kunstweine gleichen Aschengehalt aufweisen können; die Erfahrung lehrt aber, dass der Zusatz von Mineralbestandtheilen nicht so leicht ausführbar ist, und dass die Kunstweinfabrikanten entweder nicht die hinreichenden Kenntnisse besitzen, oder sich der Mühe nicht unterziehen, eine derartige Nachahmung in allen Theilen genau durchzuführen. Die Kunstweinfabrikation, bezieh. die Weinvermehrung durch ungehörigen Zusatz von Wasser, Alkohol und Essenzen, hat zum guten Theil deshalb so an Ausdehnung gewonnen, weil vielfach der Satz aufgestellt wurde, die Chemie sei nicht im Stande, solche Weine von Naturweinen zu unterscheiden, dass also der Beweis der Fälschung nicht zu führen sei. Dies hat nur insofern Geltung, als es sich um sogenannte Weinverbesserung handelt, nicht aber in jenen Fällen, wo der Gehalt an wahrem Wein nur einen gewissen Theil der Handelswaare beträgt. —

V. Griessmayer[1]) (in München) stellte, angeregt durch eine Arbeit von E. Duclaux[2]), Versuche an über den Weinfarbstoff und über Weinfärbung. *Blauen Bozener Trauben* mit kleinen Beeren wurden die Bälge mit dem Messer abgezogen und diese mit Wasser digerirt, in welches 5 Minuten lang Kohlensäure geleitet wurde. Nach 18 Stunden wurde die rothe Flüssigkeit decantirt und so lange nachgewaschen, bis das Waschwasser farblos und neutral ablief. Nun digerirte man den Rückstand mit Alkohol von 92 Proc. durch 24 Stunden hindurch. Es entstand eine intensiv rothe Flüssigkeit; man decantirte sie, destillirte den grössten Theil des Alkoholes ab und brachte den Rest der Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne. Es blieb ein dunkelrother

1) V. Griessmayer, Dingl. Journ. CCXXIII p. 531—536; Chem. Centralbl. 1877 p. 366 und 381.
2) Jahresbericht 1875 p. 830.

Rückstand in kaltem Wasser mit blutrother Farbe löslich. Die mit Alkohol extrahirten Bälge wurden nun mit Wasser gewaschen, bis dieses farblos ablief, und wiederum mit Alkohol von 92 Proc. digerirt. Es entstand hierdurch eine rothviolette Flüssigkeit (2. Alkoholauszug). Eine dritte Behandlung mit Alkohol gab eine schwachrothe, ins Bläuliche ziehende Färbung der Flüssigkeit. Nachdem diese decantirt und mit Wasser ausgewaschen war, wurden die Bälge mit verdünnter Schwefelsäure 18 Stunden digerirt. Sie wurden zwar hierdurch roth, die Flüssigkeit aber nur ganz schwach gefärbt. Eine Probe derselben, mit Natron oder Ammon versetzt, wurde nur vorübergehend violet und dann rasch farblos. *α*. Verhalten des ersten wässerigen, schwach sauren und leicht rosa gefärbten Auszuges: a. Durch Essigsäure, Weinsäure und verdünnte Schwefelsäure wird er mit steigender Intensität roth. Dieses Roth wird durch Ammon in Blauviolet umgewandelt, durch Säurezusatz wieder hergestellt. Neutrales weinsaures Kali ist ohne Einfluss auf die Färbung. b. Durch Ammon oder Natron wird er grünlichbraun; durch Weinsäure wird dieses Braun wieder roth. c. Schwefelsaures Ammon und Alaun sind ohne Einfluss auf die Färbung. d. Tannin, sowie Traubenkerngerbsäure verändern die Farbe nicht. e. Durch Bleizucker entsteht ein missfarbiger Niederschlag, der durch Zusatz von etwas Essigsäure blau, durch mehr Essigsäure roth wird. B. Verhalten des ersten weingeistigen purpurrothen Extraktes: a. Durch Weinsäure wird es hellblutroth. b. Mit Ammon blauviolet, dann auf Zusatz von Weinsäure oder Schwefelsäure wieder roth und dieses Roth dann durch Natron grünbraun, durch Ammon aber halblila, halbgrün. c. Mit Natron grün, dann hellbraun. d. Mit neutralem weinsauren Kali bläulich violet. e. Mit Alaun bläulicher Ton, auf Zusatz von Weinsäure dann hellroth. f. Mit Bleizucker und Bleiessig blauer Niederschlag. Die Fehling'sche Lösung wird durch beide Extrakte reducirt. C. Verhalten des zweiten weingeistigen rothvioletten Auszuges; a. Durch Natron wird er dunkelgrün; auf Zusatz von Schwefelsäure wird dieses Grün roth und dieses Roth dann durch Natron blass dunkelgrün, durch Ammon graulila grünlich. b. Durch Ammon blassgrün. c. Durch Bleizucker grüne Färbung (ohne Niederschlag), die durch successiven Zusatz von Essigsäure blauviolet und dann röthlicher wird, aber nie ganz roth.

β. Beeren von bläulichrothen Malaga-Trauben wurden in ähnlicher Weise wie die Bozener Trauben behandelt und die Bälge zunächst mit kohlensaurem Wasser 18 Stunden digerirt. Dann wurde ein zweiter wässeriger Auszug veranstaltet, der bereits eine gänzlich ungefärbte Flüssigkeit lieferte. Nach der Decantation dieses Auszuges digerirte man die Bälge mit Alkohol von 92 Proc. und erhielt hierdurch einen gelben ins Bläuliche schimmernden Auszug. A. Verhalten des ersten wässerigen, schwach röthlichen Auszuges: a. Mit Ammon grün. b. Mit Natron saftig grüngelb, beide durch Säuren wieder roth. c. Durch Säuren roth. B. Verhalten des zweiten wässerigen ungefärbten Aus-

zuges: a. Mit Natron grünlichgelb. b. Mit Ammon schwach grünlich. c. Mit Schwefelsäure roth; dieses Roth wird durch Ammon blauviolet, aber nur schwach und rasch verblassend. d. Durch Bleizucker keine Reaktion. e. Bei längerm Stehen setzte dieser farblose Rosit Substanz ab, die zwar nach 14 Tagen bereits compendiöse Flocken, welche sich bei mikroskopischer Prüfung als Massen von *Carpozyma apiculatum* neben geringen Mengen von Bacillen und Coccen enthüllten. Die Flüssigkeit gab dann mit Schwefelsäure nur mehr einen kaum merklichen gelbröthlichen Thon. C. Verhalten des weingeistigen gelblichen Auszuges: a. Mit Natron dunkelgrüngelb. b. Mit Ammon hellgrüngelb, auf Zusatz von Schwefelsäure prachtvoll roth, welches Roth dann auf Zusatz von Ammon durch Blauviolet nach Graublau hin sich veränderte. c. Durch Säuren roth. d. Mit Bleizucker gelb opalescirend und auf Zusatz von Essigsäure nicht blau, sondern gleich roth...

γ. Um *künstliche Weinfärbungen* zu erkennen, wurden folgende Farbstoffe auf ihr Verhalten zu Reagentien näher untersucht: 1) Vergohrener Heidelbeersaft (*Vaccinium Myrtillus*). 2) Hollunderbeerensaft (*Sambucus niger*). 3) Attichbeerenabkochung (*Sambucus ebulus*). 4) Pappelrosen (*Flores Malvae arboreae*). 5) *Flores Malvae sylvestris*. 6) Saft von rothen Rüben. 7) Cochenille mit Rötzer Wein abgekocht. 8) Fernambukholz mit Rötzer gekocht. 9) Fuchsinlösung. Die Tabelle (siehe nächste Seite) gibt die betreffenden Reaktionen.

δ. Mit Rücksicht auf vorstehende Ergebnisse wurden folgende Weine untersucht. Bei dem zweiten derselben, einem *Desse Pauillac*, wurde besonders auf Fuchsin untersucht, aber keines gefunden.

1. *Bordeaux* aus einem Privatkeller. Man dampfte 300 Cubikcentim. ein und nahm den Rückstand mit Wasser auf. So erhielt man mit: Ammon: Grünlichbraune Färbung und dunkelbraunen Niederschlag. Schwefelsäure: Roth. Eisenchlorid: Dunkelbraune, im auffallenden Lichte schwarze Färbung. Bleizucker: Blauer Niederschlag. Baryt: Schwarzgrauer Niederschlag.

2. *Desse Pauillac* 1869, von Péros Mandis et fils et Co. in Bordeaux. Er wurde nicht eingedampft und gab mit: Zink und Salzsäure: Allmälig schwache Entfärbung. Natron und Ammon: Schwärzlichbraun. Bleiessig: Dunkelvioletten Niederschlag, eingedampft und nun erst mit Bleiessig versetzt, gab einen graublauen Niederschlag. Baryt: Braunschwarzer Niederschlag. Eisenchlorid: Schwarz. Gerbsäure. Schwefelsaurem Kupferoxyd: Keine Reaktion. Nun dampfte man 50 Cubikcentim. zur Trockne, nahm den Rückstand mit Ammon und mit Aether unter Schütteln auf und erhielt so eine farblose Flüssigkeit, die auf Zusatz von Essigsäure eine vorübergehende Trübung erfuhr, aber farblos blieb. (Fuchsin würde hierdurch roth gefärbt werden.) 100 Cubikcentim. des ursprünglichen Weines wurden nach der Vorschrift von Lamattina mit 15 Grm. grob pulverisirten Braunsteines 15 Min. geschüttelt, die gelbliche Flüssigkeit abfiltrirt. Der Rückstand wurde mit Alkohol von 92 Proc. gesotten und die so erhaltene weingeistige Flüssigkeit mit conc. Essigsäure versetzt und einige Tropfen Ammon hinzugefügt. Sie blieb farblos. (Fuchsin würde roth geben.)

3. *Vino nero di Spalato* von Leibenfrost und Co. in Wien. Dieser Wein ist von so schwarzrother Farbe, dass er erst auf das Dreifache verdünnt wurde. Er wurde mit: Salpetersäure: Selbst nach 2 Minuten langem Sieden kaum blasser. Zink und Salzsäure: Nach langer Zeit nur blasser. Ammon: Schwarz. Natron: Schwarz. Kohlensaures Natron: Schwarz. Borax: Schwärzlichviolet. Schwefelsaures Kupferoxyd: Keine Aenderung. Eisenchlorid: Ein Tropfen

Reagentien	Heidelbeere	Hollunderbeere	Attichbeere	Pappelrose	Malv. sylv.	Rothe Rüben	Cochenille	Fernambuk	Fuchsin
Zink und Salzsäure	nach u. nach schwach entfärbt	entfärbt	bräunlich-roth	roth	roth	entfärbt	braunroth ins Orange ziehend	roth, dann entfärbt	rasch entfärbt
Ammon	graubraun	grünlich-schwarz	grünlich-schwarz	dunkelgrün	braungelb	schmutzig blass rothbraun	dunkelpurpurroth ins Blauviolette ziehend	blutroth	rasch entfärbt
Salpetersäure	in der Kälte blutroth, beim Sieden orange	roth, durch Kochen gelb	roth, durch Kochen gelb	blutroth, durch Kochen gelb	roth, durch Kochen gelb	in Kälte schon entfärbt	in Kälte blasser, beim Kochen gelb	roth, nach Erhitzen gelb	in Kälte nichts, beim Sied. orange b. dunkelgelb
Baryt		graugrüner Niederschl.	graugrüner Niederschl.	grünlich gelber Nied.	grünlich gelber Nied.	Nied. grau Fl. farblos	amaranthrother Nied. Fl. roth	schmutzig braunroth	—
Natron	grünbraun	rothbraun	wie Hollunder	bräunlich gelb	grüner Nied.	blass graubraun	dunkelpurpurroth mit Stich ins Violette	roth	—
Bleiessig	blauer Nied.	dunkelgrün-gelber Nied.		grasgrüner Niederschl.	blauvioletter Niederschl.	flockigbrauner Nied. Fl. farblos	blauvioletter Niederschl.	fleischrother Niederschl.	—
Kupfervitriol	violet	dunkel-braunroth		brauner Niederschl.	blauer Nied.	grüne Fl. etwas Nied. suspendirt	blauviolette Flüssigkeit	blauviolette Flüssigkeit	—
Natriumcarbonat	schwärzblau	dunkelgrau-grün	bräunlich-grün	Olivengrün	dunkel olivengrün	schwärzlich roth	purpurroth	blutroth	—
Borax	amaranth-roth	roth	roth	grün	dunkel braunroth	roth	blutroth	rubinroth	—

dunkel, mehrere Tropfen dickschwarz. Baryt: Schwarzgrau. Bleiessig: Graublauen Niederschlag.

4. *Rother Vöslauer* von Leibenfrost und Co. in Wien. Salpetersäure: In Kälte nichts, beim Sieden rasch entfärbt. Zink und Salzsäure: Blos allmälig blasser. Ammon: Schwarz, bei starker Verdünnung braun. Natron: Schwarz, bei starker Verdünnung braun. Kohlensaures Natron: Schwarz, bei starker Verdünnung braun. Borax: Schwarzroth. Schwefelsaures Kupferoxyd: Keine Aenderung. Eisenchlorid: Schwarz. Baryt: Grauschwarz. Bleiessig: Hell graublau. Verf. glaubt hiermit sämmtliche untersuchte Sorten für rein und ungefärbt ansprechen zu sollen.

Ueber die Erkennung künstlich gefärbter Rothweine hat W. Stein[1]) (in Dresden) umfassende Versuche angestellt. Als Normalwein verwendete er rothen Elbwein, unzweifelhaft ächt. Die etwaige Verschiedenheit im Verhalten des reinen Weines nach dem Alter und der Abstammung suchte Verf. durch Prüfung verschiedener Jahrgänge (73er, 74er und 75er) des Elbweines und durch Vergleichung desselben mit französischen, italienischen, ungarischen und anderen deutschen Rothweinen kennen zu lernen. In beiden Beziehungen mussten die Resultate mangelhaft bleiben, da ein älterer Elbwein als 73er nicht beschafft werden konnte und man für den Bezug der anderen auf den Handel angewiesen war, demnach über Alter und Reinheit sich im Ungewissen befand. Verf. kann daher nur anführen, dass das verschiedene Alter der untersuchteu Weine, abgesehen von dem Unlöslichwerden des Farbstoffes, keine bemerkbare Verschiedenheit in dem von ihm geprüften chemischen Verhalten derselben zur Folge hatte. Die Weine verschiedener Abstammung dagegen verhielten sich etwas verschieden vom Elbwein und unter sich, am meisten der Burgunder. Die zur Färbung des Weines angeblich in Anwendung kommenden Surrogate sind bekanntlich ziemlich zahlreich. Verf. hat Fuchsin, Indigo, Blauholz, Rothholz, Cochenille, Kirschen, Heidelbeeren, Hollunderbeeren, Ligusterberbeeren und Malvenblüten geprüft. Der Indig konnte selbstverständlich nur dem Rothwein zugemischt werden, von den übrigen wurden Auszüge, resp. Mischungen mit weissem Rheinwein, bisweilen auch Apfelwein hergestellt. Leichte Weissweine kommen nach dem Verf. jetzt sehr häufig so stark geschwefelt in den Handel, dass sie reichliche Mengen von schwefliger Säure enthalten, die sich bei der Destillation schon durch den Geruch zu erkennen gibt und jodometrisch sogar der Quantität nach bestimmen lässt. Verf. beobachtete, dass Rothholz und Blauholz den Weisswein gar nicht roth färben ohne Anwendung eines Thonerdesalzes, und ihm auch dann noch eine Farbe geben, von der er kaum glauben kann, dass sie den Weinfärbern genüge. Selbst das Roth, welches die Cochenille dem Wein ertheilt, erlangt erst auf Zusatz von Thonerdesalz den richtigen Ton und Feuer. Von den genannten künstlichen Rothweinen sucht Verf. die Veränderung kennen zu lernen, die ihr Farbstoff durch Lagern etwa erleiden könnte. Sie sind

1) W. Stein, Dingl. Journ. CCXXIV p. 533; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 268 und 284.

daher, nachdem sie vom Februar 1876 gelegen hatten, einer nochmaligen Prüfung unterworfen worden. Es hat sich dadurch gezeigt, dass alle, abgesehen von der reichlichen Ausscheidung der Farbstoffe im unlöslichen Zustande, bemerkbare Veränderungen erlitten hatten, die jedoch nur bei Rothholz und Hollunderbeeren so weit gingen, dass der ursprüngliche Charakter gänzlich verändert war. Es war nicht genügend, nur diese künstlichen Rothweine mit den echten zu vergleichen, da angenommen werden darf, dass in der Mehrzahl der Fälle die Farbsurrogate neben dem echten Weinroth nachzuweisen sind. Verf. hat demgemäss bei seiner Methode vorzugsweise Mischungen von echtem Rothwein mit 10 bis 20 Proc. des künstlichen in's Auge gefasst. Aus diesem Grunde haben denn auch die Angaben zur Erkennung des einen oder andern der angeführten Surrogate, wenn dabei auf die gleichzeitige Anwesenheit von echtem Weinroth nicht Rücksicht genommen ist, einen geringern praktischen Werth. So erkennt z. B. Böttger die Färbung eines Weines mit Malvenblüten durch Vermischung mit Kupfervitriollösung in genau vorgeschriebener Weise. Der echte Wein wird dabei farblos, der Malvenwein violet. Vogel bestätigt dies, und Verf. kann es ebenfalls bestätigen, jedoch nur für unvermischten oder wenig Weinroth enthaltenden Malvenwein. Wenn dagegen nur 20 Proc. von letzterem dem echten Rothwein beigemengt sind, so lässt sich das Malvenroth auf diese Weise nicht mehr erkennen. Nach der Meinung des Verf.'s ist diese Reaktion eine rein optische. Sowohl das Roth des Weines als der Malvenblüten sind dreitheilige Farben, welche Roth, Gelb und Blau enthalten. Das Weinroth enthält aber neben dem Roth und Blau mehr Gelb als das Malvenroth. Wenn daher das Blau der Kupferlösung zu dem des Weines hinzukommt, so vermag es das ganze vorhandene Gelb zu Weiss aufzuheben. Als Restfarbe bleibt etwas Roth mit einem Ueberschuss von Blau, den Verf. wenigstens bei wiederholter, vorschriftsmässiger Ausführung des Versuches stets beobachtet hat. Die Flüssigkeit erscheint nur farblos, wovon man sich überzeugen kann, wenn man sie in eine kleine Porcellanschale ausgiesst. Bei gleicher Behandlung des Malvenroth bleibt wegen des geringen Gehaltes an Gelb fast alles Roth unverändert und bildet mit dem noch mehr überschüssigen Blau ein lebhaftes Violet. Ferner wenn man, anstatt Kupferlösung allein, eine solche mit Nickellösung gemischt anwendet, so bleibt nicht eine violette, sondern, in der Schale gesehen, eine schmutzige blaue Farbe.

Des Verf.'s Untersuchungsmethode gründet sich auf das Verhalten der oben aufgeführten Farbstoffe zur Wollfaser und zur Thonerde. Nach diesem Verhalten können sie in drei Gruppen eingetheilt werden, nämlich in solche,

1) welche sich unmittelbar mit der Wollfaser verbinden: Fuchsin, Indig;
2) welche dazu einer Beize bedürfen: Farbstoffe von Blauholz, Rothholz, Cochenille;
3) deren Verbindungsfähigkeit mit der reinen sowohl, als mit der ge-

beizten Faser nur sehr schwach ist, während sie sich leicht mit Thonerde (auch Bleioxyd und andern Metalloxyden) verbinden: die Farbstoffe des Weines, der Kirschen [1]), Heidelbeeren, Hollunderbeeren, Ligusterbeeren, Malvenblüten.

Die Glieder der ersten und zweiten Gruppe lassen sich nach dem Verf. leicht und sicher durch Ausfärben auf Wolle einzeln nachweisen und von denen der dritten Gruppe trennen, folglich auch in Gemischen mit Weinroth erkennen. Verf. benutzte dazu das sehr weisse Wollengarn, wie es zu Stickereien verwendet wird. Dasselbe musste jedoch zuvor wiederholt mit Wasser ausgewaschen werden, weil es schweflige Säure enthielt. Von den Gliedern der dritten Gruppe lässt sich das Gleiche nicht sagen. Sie besitzen ein so ähnliches Verhalten gegen alle von dem Verf. angewendeten Reagentien, dass es ihm nicht gelungen ist, jedes einzelne, selbst im unvermischten Zustande, von allen übrigen, das reine Weinroth und Malvenroth ausgenommen, mit Sicherheit zu unterscheiden. Dies scheint dem Verf. indessen auch gar nicht nothwendig; vielmehr genügt es im gegebenen Falle, die künstliche Färbung des Weines mit diesen Surrogaten überhaupt festzustellen, da keines derselben in sanitärer Beziehung Bedenken erregen kann. Die Lösung der so vereinfachten Aufgabe wird durch den Umstand ermöglicht, dass alle Surrogate der dritten Gruppe sich vom Weinroth durch einen grössern Gehalt an Blau unterscheiden. Es kommt nur darauf an, eine Versuchsmodalität zu finden, bei welcher diese Verschiedenheit am deutlichsten erkennbar ist. Hierbei kommt es auf die Wahl des Reagens und auf die Art seiner Anwendung an. Nach des Verf.'s Erfahrungen ist das beste Reagens eisenfreie Thonerde in Form von essigsaurem Salz oder Alaun. Ein Eisengehalt würde wegen des Gerbstoffgehaltes der Weine störend sein. Vor allen übrigen Reagentien, deren Basen sich mit den in Rede stehenden Farbstoffen verbinden, hat die Thonerde den Vorzug, dass sie, wenn auch im Ueberschuss angewendet, den normalen Farbenton des Weines nicht wesentlich verändert. Insbesondere ist sie dem Bleioxyd aus diesem Grunde vorzuziehen, welches der Verf. als Bleizucker, als salpetersaures Blei und als Bleiessig geprüft hat. Der letztere ist wegen seiner alkalischen Reaktion am wenigsten geeignet, und grade damit ist das Papier getränkt, welches als „Oenokrine" von Paris aus in den Handel gebracht wird [2]). Man kann sich denn auch leicht überzeugen, dass es für Gemische von Rothwein und künstlich gefärbten nicht zu brauchen ist.

Was die Art der Anwendung betrifft, so hat Verf. gefunden, dass das Ausfärben mit gebeizter Wolle keine befriedigenden Resultate liefert,

1) Der Farbstoff der Kirschen scheint sich, vielleicht je nach der Varietät, verschieden zu verhalten, denn Vogel gibt an, dass der von ihm geprüfte durch Bleiessig bei Gegenwart von Alkohol nicht vollständig ausgefällt worden sei, was für den von dem Verf. untersuchten nicht zutrifft.

2) Vergl. F. Hulwa's Bemerkungen über die Oenokrine, Industrie-Blätter 1877 Nr. 29 p. 270.

weil die Oberfläche der Wolle, auch bei feinem Gewebe, zu uneben ist, um geringe Farbenverschiedenheiten, auf welche es hier ankommt, sicher erkennen zu lassen. Es bietet aber die Möglichkeit, einige Surrogate, wenn sie ohne Rothwein vorkommen, von einander zu unterscheiden. Wenn nämlich das Ausfärben so vorgenommen wird, dass man ungebeizte Wolle anwendet und einen Ueberschuss von schwefelsaurer Thonerde zur Flüssigkeit setzt (z. B. $^1/_3$ Vol. von dem des Weines), so lassen sich die Farben von Kirschen, Hollunderbeeren und Malven auswaschen, dass nur noch ein Hauch von Farbe zurückbleibt. Die Heidelbeerfarbe bleibt blasslila, die des echten Weines blassrosa zurück. Man muss aus dem oben angeführten Grunde eine möglichst ebene, weisse Fläche benutzen. Verf. hat weisses Schreibpapier, ungeleimtes Papier und einen weissen, dünnen Carton benutzt, wie er als Fliessblatt gebraucht wird. Dieser saugt eine genügende Menge des Reagens, wie des Weines in einer gleichmässigen Vertheilung auf, während auf dem Schreibpapier die Vertheilung ungleichmässig ist und im ungeleimten Papier (schwedischem Filtrirpapier) die Tropfen oder Striche sich zu sehr ausbreiten. Verf. verfährt in einer der folgenden Weisen: 1) Der Carton wird mit der mässig concentrirten Lösung des Reagens getränkt und bei 100° ausgetrocknet; da hierbei die essigsaure Thonerde Säure verliert und dadurch die Farbenerscheinungen ein wenig verändert werden, so ist Alaun vorzuziehen. Auf die so vorbereitete Unterlage wird ein Tropfen des Weines aufgetropft oder ein Strich damit gemacht, wieder getrocknet und dann in destillirtes Wasser gelegt. Die Farben werden in dem Wasser liegend beurtheilt. 2) Der Wein wird in der angegebenen Weise auf die Unterlage gebracht, eingetrocknet und dann in eine Lösung von essigsaurer Thonerde gelegt. Nach kurzem Verweilen wird die Farbe beurtheilt. Da auch hierbei die Farben in der Mitte eines Tropfens weniger kräftig als an der Peripherie sind, so ist es rathsam, die letztern vorzugsweise dem Urtheile zu Grunde zu legen. Um mit Erfolg arbeiten zu können, ist es nöthig, einen echten Wein jedesmal zum Vergleich zu benutzen, oder doch die Reaktion von echtem Weine vorher genau kennen gelernt und dem Gedächtniss eingeprägt zu haben. Man wird nun finden, dass, wenn auf die erste Weise gearbeitet worden ist, die Farben sich nach dem Einlegen in Wasser besser unterscheiden als unmittelbar nach dem Eintrocknen. Aus diesem Grunde ist das zweite Verfahren vorzuziehen, wenn man im Laboratorium die Prüfung vornehmen kann. Durch diese Behandlung erscheint die reine Weinfarbe schmutzig rosa, bei Burgunder mit einem bräunlichen, bei Elbwein und anderen Rothweinen mit schwach bläulichem Tone. Die Farbe des unvermischten Weines eines der Surrogate der dritten Gruppe dagegen erscheint violet bis entschieden blau (letzteres bei Malvenwein). Bei Gemischen von 10 bis 20 Proc. der letzteren mit echtem Weine ist die Farbe roth mit deutlich blauem Tone. Es lässt sich die Prüfung auch mit dem Weine ohne Weiteres vornehmen, indem man ihm essigsaure Thonerde zumischt und zum Kochen erhitzt. Die Thonerde zer-

legt sich unter Ausscheidung eines basischen Salzes, welches sich färbt. Die Beurtheilung der Farbe sei jedoch minder leicht, weil der Niederschlag sich langsam absetzt und manchmal beim Erkalten wieder löst. Man kann aber nur nach dem vollständigen Absitzen die Farbe richtig beurtheilen. Etwas besser geht es, wenn man auf 1 Vol. essigsaure Thonerde (1 : 10), 5 Vol. Wein und 10 Vol. Alkohol mischt. Der Niederschlag setzt sich rascher ab und lässt dann die oben angegebenen Farbenverschiedenheiten gut erkennen. Ueberdies hat die über demselben stehende Flüssigkeit beim Vorhandensein von Malvenfarbstoff einen deutlich violetten Ton, wodurch sich jener von dem sehr ähnlichen der Ligusterbeeren unterscheiden lässt. Die Erkennung der künstlichen Färbung des Weines gelingt nach dem Verf. endlich auch ohne Anwendung irgend eines besondern Reagens, durch blosse Mischung desselben mit dem doppelten bis dreifachen Volum Alkohol. Schüttelt man diese Mischung während einiger Zeit kräftig und lässt dann stehen, so setzt sich innerhalb einiger Stunden ein Niederschlag ab, welcher in der Hauptsache aus Weinstein besteht, gefärbt durch den Farbstoff des Weines. Der stark blaue Ton der Farbe lässt auch hier die künstliche Färbung erkennen, jedoch ebenfalls am sichersten nur nach vollständigem Absitzen. Wenn bei diesem und dem vorhergehenden Versuche Zweifel entstehen sollten, ob nicht vielleicht nur die sehr tiefe Färbung eines Weines den blauen Ton so stark hervortreten lasse, so braucht man den ersten nur vor dem Versuche mit dem gleichem Volum Wasser zu verdünnen. Dies empfiehlt sich in Zweifelsfällen auch bei Benutzung des Thonerdepapieres. Es würde, fährt der Verf. fort, von hohem Werthe für den vorliegenden Zweck sein, wenn es ein Mittel gäbe, das Weinroth von den Surrogaten, wenn auch nur unvollständig zu trennen. Verf. hat ein solches vergeblich gesucht und auch weder den Leim, noch das von Gautier vorgeschlagene Eiweiss dazu geeignet gefunden. Man überzeugt sich leicht, dass der Leim an sich die künstlichen Farbstoffe aus gerbstofffreien Lösungen nicht ausfällt, im Verein mit Gerbstoff aber als Coagulum durch Flächenanziehung wirkt. Wenn man durch beide Mittel den künstlichen Farbstoff portionenweise ausfällt, so bleibt allerdings zuletzt ein wenig Farbstoff in Lösung, der durch weitere Behandlung mit Leim und Gerbstoff nicht fällbar ist. Aber ebenso fand der Verf. auch das Verhalten des reinen Weinfarbstoffes, und bei Versuchen mit einem Gemische von reinem Rothwein und Malvenwein konnte er sich überzeugen, dass schon in dem ersten Niederschlage Malvenroth vorhanden war. Wer jedoch durch diese Behandlung wenn auch eine sehr unvollkommene Trennung des Weinfarbstoffes vom künstlichen bewirken zu können glaubt, kann nach angemessener Behandlung mit Leim das Filtrat zu den Versuchen mit essigsaurer Thonerde oder Thonerdepapier benutzen.

Nach dem Vorstehenden ist nun der Gang der Untersuchung, wie Stein ihn vorschlägt, folgender: 1) Man bringt einige Wollfäden in den Wein und lässt ihn in der Kälte etwa $^1/_4$ Stunde stehen, giesst dann

ab und wäscht aus. Die Wolle ist bläulich gefärbt: Indig; — sie ist deutlich rosa bis carmoisin gefärbt, und die rothe Farbe verschwindet durch verdünntes Ammoniak, ebenso wie durch verdünnte Salzsäure: Fuchsin. Wäre Indig neben Fuchsin vorhanden, so färbt sich das verdünnte Ammoniak bläulich. Im Zweifelsfalle wird die Flüssigkeit im Wasserbade eingetrocknet und mit einigen Tropfen Wasser übergossen, worin sich der Indig löst. 2) Ist kein Fuchsin erkannt worden (die Gegenwart von Indig schliesst eine künstliche Rothfärbung nicht aus), so erhitzt man etwa 10 Cubikcentim. des Weines mit Wolle unter Zusatz einiger Tropfen Alaunlösung zum Kochen und lässt etwa 1 Stunde stehen. Nach dem Auswaschen giesst man reichlich Kalkwasser auf und lässt ungefähr 1/4 Stunde stehen. Die Farbe des Weines und der Surrogate der dritten Gruppe wird dadurch schmutzig bräunlich; wird sie fleischroth oder carmoisin, so sind Rothholz oder Cochenille vorhanden. Man wäscht aus und übergiesst mit wässriger schwefliger Säure; sie wird zu Gelb entfärbt: Rothholz; sie wird nicht entfärbt, sondern nur roth mit gelbem Ton: Cochenille. War dagegen die Farbe durch Kalkwasser graublau bis blau geworden, so ist Blauholz vorhanden. 3) Ist weder das eine noch das andere gefunden, so trocknet man einen Tropfen des Weines, wie oben angegeben, auf weissem Fliesscarton ein und bringt ihn dann auf einer Porcellanschale in eine Lösung von essigsaurer Thonerde. Die Farbe geht von Blauroth oder Violet in Blau über: Malven oder Ligusterbeeren. Man mischt 1 Cubikcentim. essigsaure Thonerde mit 5 Cubikcentim. Wein und 10 Cubikcentim. Alkohol, wie oben angegeben. Die Farbe der geklärten Flüssigkeit ist violet: Malven; sie ist nur blauroth: Ligusterbeeren. Ist dagegen die Farbe des eingetrockneten Tropfens nach dem Einlegen in essigsaure Thonerde nur roth mit deutlich blauem Ton, so deutet dies auf eines der andern Surrogate der dritten Gruppe. —

G. Chancel[1]) suchte die fremden Farbstoffe im Rothwein durch basisches Bleiacetat ausfindig zu machen. Zu 10 Cubikcentim. Wein setzt man 3 Cubikcentim. Bleiessig, erwärmt, filtrirt und wäscht den Niederschlag mit warmem Wasser. Ist das Filtrat gefärbt, so sucht man darin Fuchsin; war letzteres nur in sehr geringer Wenge vorhanden, so kann es auch in dem Niederschlage enthalten sein. Der Niederschlag wird auf dem Filter mit einer Lösung von Kaliumcarbonat (von 2 Proc. Gehalt) ausgewaschen; es geht dadurch in Lösung Fuchsin, Carminaminsäure und Indigschwefelsäure. Campeche und Alkannaroth bleiben in dem Niederschlag. Bei Naturwein nimmt das Filtrat eine gelbe oder grünlichgelbe Farbe an. Das Filtrat, durch Essigsäure und Amylalkohol von dem möglicherweise vorhandenen Fuchsin befreit,

---

1) G. Chancel, Compt. rend. LXXXIV p. 348; Bullet. de la soc. chim. XXVII Nr. 11 p. 521; Chemic. News 1877 XXXV Nr. 902 p. 106; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 494.

enthält Carmin und Indig, welche beide als Kalisalze in Amylalkohol unlöslich sind. Man säuert mit Schwefelsäure an und schüttelt mit Amylalkohol, welcher den Carmin löst, der sich spectroskopisch leicht nachweisen lässt. Der Indig bleibt in der Flüssigkeit zurück, färbt sie blau und lässt sich gleichfalls spectralanalytisch erkennen. Der Campecheholzfarbstoff lässt sich aus dem Bleiniederschlage mit einer Lösung von Schwefelkalium entfernen. Einfacher aber ist es, den Wein darauf zu prüfen, von welchem man einige Cubikcentimeter mit etwas kohlensaurem Kali und einigen Tropfen Kalkwasser erhitzt und filtrirt. Bei Naturwein ist das Filtrat gelblichgrün, bei Vorhandensein von Hämatoxylin nimmt er eine schöne rothe Färbung an und ist unter dem Spectroskop leicht nachweisbar. Das Alkannaroth wird dem Bleiniederschlage weder durch kohlensaures Kali, noch durch Schwefelkalium entzogen, sondern bleibt von dem Bleisulfuret absorbirt zurück. Daraus kann es durch Alkohol extrahirt werden, welches es roth färbt und unter dem Spectroskop charakteristische Erscheinungen zeigt.

P. Guyot und H. Bidaux[1]) weisen Rosolsäure im Wein neben Fuchsin in folgender Weise nach: Rosolsäure unterscheidet sich vom Fuchsin, dass erstere durch Ammoniak rosenroth gefärbt wird und an Aether beim Schütteln nichts abgibt, während bekanntlich Fuchsin durch überschüssiges Ammoniak entfärbt und vom Aether aufgenommen wird. Rosolsäure schlägt sich auf Pyroxylin mit rosenrother Farbe nieder, wenn Ammoniak vorhanden ist; während mit Fuchsin roth gefärbte Schiessbaumwolle durch Ammoniak entfärbt wird. Schüttelt man Aether mit einer Lösung von Rosolsäure, so bleibt der Aether farblos, während bei Fuchsin das Gegentheil der Fall ist, wenn man vorher den Aether mit etwas Essigsäure ansäuerte. Durch diese Reaktionen vermag man Rosolsäure neben Fuchsin zu erkennen. Man versetzt den Wein mit Ammoniak, schüttelt mit Aether und decantirt. Ist Fuchsin vorhanden, so löst sich dasselbe in Aether, der auf Zusatz von Essigsäure eine rothe Farbe annimmt. Enthält der Wein Rosolsäure, so färbt sich derselbe nach dem Entfernen des Fuchsins durch Essigsäure gelblich und auf Zusatz von Ammoniak von neuem roth. Die Proben mit Schiessbaumwolle können als Controle dienen.

Herm. W. Vogel[2]) macht gleichfalls Mittheilungen über Weinfärbungen und hebt den Werth *spectroskopischer Untersuchungen* für die Erkennung einer Anzahl rother Farbstoffe hervor. F. von Lepel[3]) (in Wieck bei Gützkow) wendet den Spectralapparat zum Erkennen des Farbstoffs der rothen Rübe, deren Saft zum Färben der Weine Anwendung finde, an.

---

1) P. Guyot und H. Bidaux, Compt. rend. LXXXIII p. 982; Bullet. de la soc. chim. XXVII Nr. 11 p. 522; Journ. de pharm. et de chim. 1877 XXV p. 115.
2) Herm. W. Vogel, Dingl. Journ. CCXXV p. 596.
3) F. v. Lepel, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 1875.

A. Dupré[1]) schlägt zur Erkennung der fremden Farbstoffe im Rothwein folgendes geniale Verfahren vor. Der rothe Farbstoff des Rothweins dialysirt nicht durch Pergamentpapier, dagegen dialysiren mehrere der in fraudulöser Absicht zugesetzten rothen Farbstoffe mit Leichtigkeit. Die Anwendung des Dialysators ist jedoch mit Inconvenienzen verknüpft, weshalb der Verf. mit Erfolg in den Wein einen kleinen Würfel aus Gallerte bringt (man löst 5 Grm. Gelatine in 100 Cubikcentim. warmem Wasser und schneidet nach dem Erkalten der Gallerte kleine Würfel daraus). Nach 24—48 Stunden nimmt man den Würfel aus dem Wein, wäscht ihn ab und legt ihn auf eine Glasplatte oder ein weisses Papier. War der Rothwein rein, so ist der Würfel nur an der Oberfläche gefärbt, während bei Vorhandensein von Fuchsin, Cochenille, Campecheholz, Rothholz, Indig, rothem Kohl, rothen Rüben und Malvenblüten die Farben in den Würfel eingedrungen sind und die Gallerte mit charakteristischer Farbe färben, so z. B. Fuchsin prachtvoll roth, ähnlich rothe Rüben und rother Kohl, während Campecheholz gelblichbraun, Indig blau färbt u. s. w. Ueber Gautier's Arbeiten über die fraudulöse Färbung der Weine[2]) sind neuerdings Referate[3]) erschienen; die Auszüge sind aus Gautier's Buch über die Verfälschung der Weine (siehe *Literatur*). V. Griessmayer[4]) äussert sich über Gautier's Tannin- und Farbstoffbestimmung im Weine. Man ist bis jetzt nicht in der Lage gewesen, eine Trennung der Weingerbsäure (Oenotannin) vom Weinfarbstoffe bei der quantitativen Bestimmung dieser Substanz vorzunehmen. Sie werden vielmehr immer mit einander in der Weise bestimmt, dass man Wein einkocht, dann wieder auf das ursprüngliche Volum verdünnt und erst hiervon 10 Cubikcentim. zur Probe nimmt. Diese 10 Cubikcentim. werden auf 500 Cubikcentim. verdünnt, 20 Cubikcentim. Indigcarmin und 10 Cubikcentim. verdünnte Schwefelsäure zugesetzt und nun mit Chamäleon titrirt. Man erhält so Gerbstoff und Farbstoff zusammen, den letzteren als Gerbstoff berechnet. In seiner letzten Mittheilung über den Wein hat A. Gautier[5]) ein sehr umständliches volumetrisches Verfahren zur Bestimmung der Weingerbsäure angegeben, welches auf der Sauerstoffabsorption einer ammoniakalischen Lösung von gerbsaurem Kupfer beruht. Diese Bestimmung ist nicht dazu angethan, die bisherige Methode zu verdrängen; aber sie hat einen sehr schätzenswerthen Kern, der geeignet ist, zu einer getrennten Bestimmung von Farbstoff und Gerbsäure auszuwachsen. Gautier fügt nämlich zu 100 bis 200 Cubikcentim. Wein 1 bis 2 Grm. Kupfercarbonat, schüttelt lebhaft,

1) A. Dupré, The Analyst 1877 Nr. 11 p. 186.
2) Jahresbericht 1876 p. 812.
3) Vergl. Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVII Nr. 1 p. 7; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 92.
4) V. Griessmayer, Dingl. Journ. CCXXV p. 91.
5) A. Gautier, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 1179; Chem. Centralbl. 1877 p. 553; Bullet. de la soc. chim. XXVII Nr. 11 p. 496.

giesst ein gleiches Volum Alkohol zu und überlässt dann die Flüssigkeit 12 bis 20 Stunden der Ruhe. Alle Gerbsäure schlägt sich als unlösliches Kupfertannat nieder. Der Farbstoff scheint sich auch mit dem Kupfer zu verbinden, bleibt aber löslich. Man filtrirt und wäscht mit weingeisthaltendem Wasser so lange nach, bis es farblos abläuft. Während nun Gautier den Niederschlag nach seiner Methode weiter behandelt, überlässt er das Filtrat und mit ihm den Farbstoff sich selbst. Es erscheint nun ohne Schwierigkeit, in diesem Filtrate den Farbstoff zu bestimmen. Man dampft auf $^1/_3$ ein, um allen Alkohol zu verjagen, verdünnt, setzt Schwefelsäure und Indigcarmin zu und titrirt mit Chamäleon wie gewöhnlich. Sollte das Kupfer Unannehmlichkeiten verursachen, so lässt es sich wohl durch Schwefelwasserstoff vorher entfernen. Ueber die betrügerische Färbung der Weine spricht sich W. Bachmeyer[1]) in folgender Weise aus. Mit mehrfachen Untersuchungen von Rothweinen beschäftigt, suchte Verf., da die ausführlichen Vorschriften von Gautier ihm nicht bequem erschienen, eine Methode zur Prüfung von Rothweinen auf die Echtheit ihrer Farbe zu ermitteln, welche von Jedermann ohne Aufwand technischer Apparate leicht ausgeführt werden kann. Er untersuchte alle ihm bekannten, zur Färbung der Weine dienenden Farbstoffe (wie z. B. Alizarin, Fuchsin, Krapp, Malve, Heidelbeere, rothe Rübe, Rothholz, Cochenille, Indigcarmin) und fand hierbei, dass dieselben, weissen Weinen zugesetzt, durch Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,2 sehr rasch entfärbt werden, während die zur Controle angewendeten echten Rothweine nach Tagen noch ihre ursprüngliche Farbe zeigten. Man nimmt zur Ausführung dieser Probe ungefähr 5 Cubikcentim. des zu prüfenden Weines und versetzt denselben mit dem gleichen Volum Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,2, rührt mittels eines Glasstabes um und lässt stehen. Ist der Wein echt, so darf die Farbe auch nach Tagen nicht verschwinden; ist er unecht, so tritt nach wenigen Minuten, längstens innerhalb 1 Stunde Entfärbung ein. Man braucht bei dem Zusetzen der Salpetersäure nicht zu ängstlich zu sein, hüte sich jedoch, die Angabe bedeutend zu überschreiten, da sonst die Farbe auch echter Rothweine verschwindet. L. Liebermann[2]) empfiehlt zum Nachweis von Fuchsin im Weine folgende Methode: Fuchsinlösungen geben im Spectrum einen sehr intensiven charakteristischen Absorptionsstreifen zwischen 130 und 138 (wenn die Natronlinie auf 120 eingestellt ist), also zwischen D und E, näher zu E, zwischen gelb und grün. Der Verf. hat Fuchsin in weissen und rothen Weinen gelöst und gefunden, dass dasselbe bei einer Verdünnung von 1 : 500000 noch nachgewiesen werden kann. — H. W. Vogel weist bereits in seiner letzten Abhandlung über Weinfälschung auf diesen Absorptionsstreifen zwischen D und E hin. Verf.

---

1) W. Bachmeyer, Dingl. Journ. CCXXV p. 98.

2) C. Liebermann, Wien. Anzeigen 1877 p. 43; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 866; Chem. Centralbl. 1877 p. 313.

bemerkt, dass er seine Versuche schon vor vielen Monaten gemacht habe, und steht darum nicht an, auf diese Methode nochmals aufmerksam zu machen. A. Baudrimont[1]) bringt einen Tropfen des auf Fuchsin zu prüfenden Weines auf die Haut der Hand. Ist Fuchsin vorhanden, so zeigt sich auf der Haut ein lebhaftrother Fleck, der durch Waschen mit Wasser nicht entfernt werden kann. Eine mit Weinfarbstoff erzeugte rothe Färbung ist dagegen durch Wasser leicht zu beseitigen.

Nach Terreil[2]) erzeugt fuchsinhaltiger Wein auf Knochen einen rothen Fleck, der von dem mit Naturwein hervorgerufenen Fleck leicht unterschieden werden kann. An einer anderen Stelle schlägt Terreil[3]) vor, den zu prüfenden Wein mit etwas Bittersalz zu versetzen, hierauf Kaliumbicarbonat zuzufügen und zu erwärmen. Das niederfallende Magnesiumcarbonat nimmt den Weinfarbstoff mit sich und ist bei Naturwein schiefergrau. Ist die Farbe des Niederschlages dagegen grünlich, bläulich, violet etc., oder die darüberstehende Flüssigkeit gefärbt, so könne man auf die Gegenwart dieses oder jenes Farbstoffs schliessen. Gautier und Girard[4]) schlagen zu dem nämlichen Zweck Kreide und ein Weinhändler aus dem mittägigen Frankreich Magnesiumcarbonat vor; nicht nur Fuchsin, sondern auch mehrere andere Farbstoffe könne man damit erkennen. Zur nämlichen Prüfung schlägt P. Yvon[5]) folgende Methode vor. Man schüttelt 25 bis 30 Cubikcentim. Wein mit 1 bis 2 Grm. Knochenkohle (es ist nicht nothwendig, so viel davon zu nehmen, dass der Wein vollständig entfärbt wird); bringt das Ganze in einen Trichter, dessen Abflussröhre mit Asbest verstopft ist, wäscht mit ein wenig Wasser nach und giesst, nachdem dies abgetropft ist, verdünnten Weingeist oder Branntwein auf die Kohle. Bei Gegenwart von Fuchsin läuft nun der Weingeist mehr oder weniger roth gefärbt ab. Der Weingeist vermag nämlich nicht der Kohle den natürlichen Weinfarbstoff zu entziehen, nimmt dagegen das Fuchsin daraus leicht auf. Die Empfindlichkeit dieser Probe ist sehr gross, der Weingeist färbt sich tief kirschroth, wenn der Wein pr. Liter 0,02 Grm. Fuchsin enthält, und bei 0,002 Grm. erscheint er noch deutlich roth. — S. Cotton[6]) erhielt in einigen Fällen, als er einen mit Fuchsin gefärbten Wein in gewöhnlicher Weise untersuchte, zweifelhafte Resultate. Dagegen kann er folgende

---

1) A. Baudrimont, Monit. scientif. 1877 Juillet Nr. 427 p. 729.
2) Terreil, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 491.
3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 92.
4) Gautier und Girard, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 491.
5) P. Yvon, Compt. rend. LXXXIV p. 192; Pharm. Centralhalle 1877 XVIII p. 116; Chem. Centralbl. 1877 p. 448.
6) S. Cotton, Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVII Nr. 4 p. 154; Chem. Centralbl. 1877 p. 249; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 491; Chemic. News 1877 XXXV Nr. 908 p. 165.

Modifikation empfehlen. Man filtrirt den zu untersuchenden Wein und bringt das Filtrat, nachdem es vollständig abgetropft ist, in die leere Flasche, welche den zu prüfenden Wein enthielt. Hierselbst behandelt man es in gewöhnlicher Weise mit Aether, Ammoniak und Essigsäure und wird, wenn der Wein mit Fuchsin versetzt war, eine sehr deutliche Reaktion erhalten. Die Nothwendigkeit so zu verfahren ist darin begründet, dass das Fuchsin unter Umständen unlöslich wird und sich dann am Rande der Flasche absetzt oder in der Flüssigkeit schwebt. Es ist daher immer sicherer, den Wein zu filtriren, selbst wenn er klar erscheint, und mit dem Filter die nöthigen Proben vorzunehmen. In gerichtlichen Fällen pflegt der Verf. den Beweis dadurch zu vervollständigen, dass er das Fuchsin in Anilingelb verwandelt, und zwar in folgender Weise. Der Rückstand von der Aetherabdampfung wird mit einigen Tropfen Salpetersäure bei mässiger Wärme behandelt und dann mit Ammoniak versetzt; die Substanz färbt sich gelb und wird durch Zusatz von Cyankalium in der Wärme purpurroth. Kranke Weine geben nicht selten beim Abdampfen des ätherischen Rückstandes ebenfalls ein gelbes Produkt, doch wird dieses durch Salpetersäure sofort zerstört und lässt sich, nach dem Verf., mit jenem Anilingelb durchaus nicht verwechseln. — F. A. Flückiger[1]) bespricht ebenfalls den Nachweis des Fuchsins in Wein (und Fruchtsäften). Er weist zunächst auf eine Schrift von Stierlin über Weinfälschung[2]) hin, in welcher die Mittel zur Nachweisung des Fuchsins kritisch auseinandergesetzt sind. Dieser stellt mit Recht das Verfahren in den Vordergrund, schliesslich einen Färbungsversuch mit dem aus dem verfälschten Wein dargestellten Fuchsin auszuführen, indem der gefärbte Faden dann als Belegstück dem Gutachten beigegeben werden kann. Flückiger macht seinerseits auf das Verhalten des Chlors und Broms zu Fuchsin aufmerksam. Letzteres wird durch dieselben nicht nur nicht gebleicht, sondern im Gegentheil weit dunkler gefärbt. Verdünnt man eine Fuchsinlösung bis zu schwacher Färbung und fügt Chlorwasser zu, so verdunkelt sich die Flüssigkeit höchst auffallend und wird missfarbig. Lässt man in die verdünnte Fuchsinlösung etwas Bromdampf fallen, so entsteht eine ebenfalls sehr reiche violette Färbung oder nach einiger Zeit violette Flocken; in beiden Fällen ist die dunklere Färbung sehr beständig. Der Farbstoff des Weines und der Himbeeren hingegen wird durch Brom und Chlor augenblicklich zerstört. Fuchsin in Wein und Himbeersyrup ist daher auf den ersten Schlag zu erkennen, wenn man den Bleichungsversuch mittels Chlorwassers oder Bromdampfes vornimmt: unverfälschte Waare wird hellgelblich, während Fuchsin Färbungen veranlasst, welche weit dunkler aussehen als die Probe. Die geringe Haltbarkeit der natürlichen Fruchtfarbstoffe dem Brom und

---

1) F. A. Flückiger, Schweiz. Wochenschrift für Pharm. 1877; Pharm. Centralhalle XVIII p. 108; Chem. Centralbl. 1877 p. 393.
2) Jahresbericht 1876 p. 879.

Chlor gegenüber ist um so auffallender, als sie der Salpetersäure von etwa 1,20 specifischem Gewicht sehr gut widerstehen.

R. v. Wagner[1]) macht darauf aufmerksam, dass zur Prüfung von Rothweinen, ob fremde färbende Substanzen darin vorhanden, vielleicht das Ammonvanadat Verwendung finden könne. Im Widerspruch mit neueren Angaben über das Verhalten des ächten Rothweines und des mit Malven roth gefärbten Weines zu Kupfervitriol fand K. Calmberg[2]) (in Darmstadt), dass beide Weine heiss mit Kupfersulfat versetzt, sich schön violet färben, aber sich gleich verhalten. W. Stein[3]) (in Dresden) hat drei Weinfarben aus einer Fabrik „für Weinmaterialien" untersucht, von denen zwei rothe Farben waren, während die dritte als „Moselgrün" bezeichnet war; alle drei hatten Syrupsconsistenz. Die Untersuchung ergab, dass die erste Farbe, welche im durchgehenden Licht eine sehr schöne rothe Farbe mit blauem Ton besass, den Farbstoff der Blüthen einer Malve, der *Malva arborea*, enthielt; Fuchsin war nicht vorhanden. Zucker konnte in der Flüssigkeit nicht nachgewiesen werden, dagegen ergab die Destillationsprobe einen Alkoholgehalt von 15 Gewichtsprocenten. Die zweite Farbe besass eine mehr in's Braune ziehende rothe Farbe und eine dickere Consistenz. Sie enthielt Zucker und Fuchsin, während ein Pflanzenroth nicht vorhanden war. Das Fuchsin war indessen nicht die gereinigte Sorte, sondern, nach dem Verhalten derselben beim Ausfärben durch Wolle zu urtheilen, diejenige, welche bisweilen unter dem Namen „Naphtabraun" teigförmig in den Handel kommt. Arsen wurde nicht gefunden. Am interessantesten war die Farbe Nr. 3, denn die Untersuchung liess keinen Zweifel darüber, dass die Farbe aus durch Zuckercouleur gebräuntem Jodgrün bestand. In einer späteren Notiz[4]) sagt der Verf., dass man die Moselgrünfarbe in dem Weisswein nicht durch Ausfärben, dagegen nachweisen könne, wenn der mit Pikrinsäure versetzte Wein bis zur Extraktconsistenz abgedampft werde; in dem Rückstande seien dann einzelne Körner deutlich zu erkennen.

Nach W. Stein[5]) ist die Erkennung des absichtlich zugesetzten Alauns im Weine nur deshalb unsicher, weil sich häufig durch die von Crasso[6]) zuerst nachgewiesene Ursache Thonerde im normalen Weine findet[7]). Die Menge derselben sei jedoch erfahrungsmässig nur gering und die im Weine vorhandene Weinsäure reicht hin, um nicht blos die Fällung derselben durch Ammoniak, sondern auch ihre Auf-

1) Vergl. d. Jahresbericht p. 441.

2) K. Calmberg, Archiv der Pharm. VIII Nr. 1 p. 47.

3) W. Stein, Dingl. Journ. CCXXIV p. 329; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 225; Industrie-Blätter 1877 Nr. 31 p. 282.

4) Dingl. Journ. CCXXIV p. 539.

5) W. Stein, Dingl. Journ. CCXXIV p. 540.

6) Vergl. Annal. der Chemie u. Pharm. LXII p. 59; Liebig und Kopp, Jahresbericht 1847/48 p. 1082.

7) Andere Analytiker fanden bekanntlich in normalen Weinen keine Thonerde. D. Redakt.

nahme durch Wolle zu verhindern, wie Verf. wenigstens bei seinem oben bezeichneten Normalweine gefunden hat. In der Asche dieses Weines konnte Verf. deutlich die Gegenwart der Thonerde feststellen, die weder in einem durch Ausfällen des Weines mit Ammoniak erhaltenen Niederschlage, noch in der Asche der mit dem Weine gebeizten Wolle aufzufinden war. Setzte er dagegen dem Weine mit Thonerdelösung versetzten Cochenillewein zu, so befand sich Thonerde im Ammoniakniederschlage, wie in der Asche der mit dem Weine gefärbten Wolle in nachweisbarer Menge. —

Ueber den Schwefelsäuregehalt des Weines[1]) ergeht sich J. Nessler in folgenden Betrachtungen. Die Bestandtheile des echten Weines (Sprit, Zucker, Weinstein, Glycerin, Bernsteinsäure und Aetherarten) kommen im Handel hinreichend billig vor, um bei der Fabrikation künstlicher Weine verwendet zu werden. Durch die quantitative Bestimmung dieser Stoffe kann man also den künstlichen vom echten Weine nur dann unterscheiden, wenn bei ersterem zu grosse Mengen derselben verwendet wurden. Anders ist es mit jenen Säuren, welche vorzugsweise den sauren Geschmack des Weines bedingen. Der Verf. hat immer nur ausnahmsweise kleine Mengen freier Weinsäure, aber nie Citronensäure im echten Weine gefunden. In neuerer Zeit sind mehrere Weinfabrikanten mit Recht streng bestraft worden, weil sie Schwefelsäure verwendeten. Es ist doch nicht gerechtfertigt, eine starke Trübung im Weine mit Chlorbarium schon als Nachweis einer Verfälschung mit Schwefelsäure anzusehen, da Most und Wein immer schon eine gewisse Menge Schwefelsäure enthalten. Ferner werden in Südfrankreich, Spanien und Griechenland die Trauben mit Gyps bestreut und wird so Schwefelsäure in den Wein gebracht; auch durch das Einbrennen der Fässer mit Schwefel wird der Wein schwefelsäurehaltig. Der Verf. hat in reinen badischen Weinen 0,03 bis 0,06 Proc., bei einem sogar 0,15 Proc. Schwefelsäure, in echten französischen Rothweinen 0,096, 0,108 und 0,116 Proc. gefunden. Der Zusatz von Schwefelsäure zum Weine kann entweder unmittelbar stattfinden, um die nöthige Säure im Weine zu erhalten, oder aber sie kann in dem künstlichen Farbstoffe enthalten sein, der zum Färben des Weines verwendet wurde. Die Schwefelsäure, die in dem einen oder anderen Falle in den Wein gelangt, ist nicht, oder bei den Farben zum kleinsten Theile, an Basen gebunden. Wenn sie sich nun auch zum Theil mit den im Weine enthaltenen Basen verbindet, so wird es doch neben der Bestimmung der Gesammtmenge Schwefelsäure vor Allem wichtig sein, festzustellen, ob und in welcher Menge sie als freie Säure im Weine enthalten ist. Im echten Weine ist bis jetzt noch niemals freie Schwefelsäure nachgewiesen, die Möglichkeit eines solchen Vorkommens ist jedoch zuzugeben. Löst man 5 Theile schwefelsaures Kali und 4 Theile Weinsäure in 1000 Theilen Wasser

1) J. Nessler, Centralbl. für Agriculturchemie I p. 229; Dingl. Journ. CCXXV p. 518.

und setzt 120 Theile Weingeist zu, so scheidet sich Weinstein ab und es entsteht freie Schwefelsäure oder saures schwefelsaures Kali. Eine gleiche Umsetzung kann auch während und nach der Gährung eines Traubensaftes stattfinden, wenn derselbe Weinsäure und Kaliumsulfat enthielt. Zur Nachweisung freier Schwefelsäure wird der Wein meist eingedampft, dann mit Weingeist gemischt, das Filtrat abgedampft und im Reste die Schwefelsäure bestimmt. Diese Methode ist, wie Verf. zeigt, falsch; er empfiehlt zum qualitativen Nachweise folgendes Verfahren: 30 bis 40 Centim. lange Streifen weisses Filtrirpapier werden senkrecht in der Weise aufgehängt, dass das untere Ende in die zu untersuchende Füssigkeit taucht. Letztere steigt jetzt in dem Papiere in die Höhe; da die freie Schwefelsäure nicht austrocknet, so concentrirt sie sich an der oberen Grenze, bis zu welcher die Flüssigkeit aufsteigt. Nach 24 Stunden wird der Papierstreifen getrocknet und bis, aber nicht über 100° erwärmt. An der Stelle, bis an welche die Flüssigkeit aufgestiegen ist, wird jetzt bei Vorhandensein von freier Schwefelsäure das Papier braun oder schwarz und oft ganz brüchig. Durch kleine Mengen Zucker wird die Reaktion viel empfindlicher, so dass sie bei einem Wasser mit 0,02 Proc. Schwefelsäure und 0,1 Proc. Zucker noch deutlich zu erkennen ist. Bei einem Zuckergehalte von über 0,5 wird die Reaktion wieder weniger empfindlich; sie war bei 1 und 2 Proc. Zucker erst bei 0,04 bis 0,08 Proc. Schwefelsäure sicher zu erkennen. Einem Weine, der keinen Zucker enthält, ist etwa 0,2 Proc. von diesem zuzusetzen. Wenn durch dieses Verfahren auch festgestellt werden kann, ob freie Schwefelsäure überhaupt und ob sie in grösserer oder kleinerer Menge im Weine vorhanden ist, so dürfte doch bei gerichtlichen Untersuchungen durchaus nöthig sein, die vorhandenen Basen nach ihrer Sättigungsfähigkeit und die vorhandene Schwefelsäure quantitativ zu bestimmen, um hieraus richtige Schlüsse ziehen zu können.

A. Carpené[1]) stellt aus den Weintrestern, nachdem der Alkohol davon abdestillirt worden, ein Extrakt dar, das das Aussehen von ammoniakalischem Carmin hat, unlöslich in Wasser ist, sich aber leicht in Alkohol und in Wein, und zwar in letzterem um so leichter, je alkoholreicher er ist, löst. Man kann dieses Extrakt zum Färben der Weine anwenden.

P. Müller[2]) bespricht die Verwerthung der Weinhefe. In neuerer Zeit benutzt man die Weinhefe auch zur Darstellung von Weinsäure. Sie gibt bei der Destillation zunächst einen Branntwein von eigenthümlichem, nicht unangenehmem Geruche, der völlig frei von Amylalkohol ist. Zur Darstellung von Weinsäure kann man entweder die Destillationsrückstände oder auch die ausgepresste Hefe benutzen.

---

1) A. Carpené, Rivista di viticoltura ed enologia italiana, 15 Avril 1877; Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVIII Nr. 3 p. 141.

2) P. Müller, Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVIII Nr. 2 p. 58; Chem. Centralbl. 1877 p. 615.

In ersterem Falle muss man sie immer ganz frisch verarbeiten, da sie sehr leicht in Gährung geräth. Die ausgepresste und getrocknete Hefe dagegen lässt sich lange aufbewahren. Man behandelt sie mit verdünnter Salzsäure, welche den Weinstein zersetzt, neutralisirt die filtrirte Lösung durch Kalk und erhält so weinsauren Kalk, den man in bekannter Weise weiter verarbeitet. Ein Hektoliter Wein gibt ungefähr 4 Liter Hefe und ein Hektoliter Hefe liefert beim Auspressen noch 65 Liter eines weniger starken Weines, der immer ärmer an Alkohol ist, als der ursprüngliche Wein. Die ausgepresste Hefe enthält ungefähr 30 Proc. Trockensubstanz. (Diese Bestimmungen beziehen sich auf weisse elsässische Weine.) Der Gehalt der Hefe an Weinstein hängt von der Acidität des Mostes ab, welche der Hauptsache nach durch saures weinsaures Kali bedingt ist. Da dieses Salz in alkoholhaltigem Wasser schwer löslich ist, so scheidet es sich in dem Maasse, wie der Most vergährt, ab und setzt sich mit der Hefe zu Boden. Bei der Ernte von 1875 hat Verf. im Moste guter Weine 7,50 Grm. Säure im Liter und im März des darauf folgenden Jahres nur noch 6,82 Grm. gefunden. Der Most gewöhnlicher Weine enthielt im Liter 9,55 Grm. Säure und nach dem ersten Abziehen 6,82 Grm. Der Most ganz untergeordneter Weine endlich zeigte einen Gehalt von 11,60 Grm. und nach dem ersten Abziehen 7,15 Grm. Säure. Die Hefe der besten Weine enthält 4 Proc., die der mittleren 15 Proc. und die der gewöhnlichen mindestens 20 Proc. Weinstein. Hiernach lassen sich im Elsass nur die Hefen der gewöhnlichen Weine zur Darstellung von Weinsäure benutzen. —

A. Truelle[1]) analysirte eine grosse Anzahl französischer Aepfelsorten auf ihren Gehalt an Zucker und an Säure[2]).

Literatur.

1) A. Gautier, La sophistication des vins. Coloration artificielle et mouillage, moyens pratiques de reconnaitre la fraude. Paris 1877, J. B. Baillère & fils.

2) L. Husson, Du vin, ses propriétés, sa composition, sa préparation, ses maladies et les moyens de le guérir, ses falsifications et le procédés usités pour les reconnaitre, Paris 1877. Asselin.

3) Die Weinbereitung und Weinchemie in ihrer Theorie und Praxis. Zum Selbstunterricht für Weingutsbesitzer und Kellermeister sowie für landwirthschaftliche Lehranstalten nach wissenschaftlichen Grundsätzen leicht fasslich bearbeitet von Emil Roth.

1) A. Truelle, Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVII Nr. 9 p. 398.
2) Frühere Analysen von Aepfeln siehe Jahresbericht 1857 p. 346, 355; 1858 p. 330, 331.

I. Theil: Weinbereitung und Mostverbesserung. 1877. II. Theil: Weinbehandlung und Weinverbesserung. 1878. Heidelberg, Carl Winter's Universitätsbuchhandlung.

4) Die Chemie der Rothweine. Für Weinproducenten und Kellermeister sowie für Oenologen nach wissenschaftlichen Grundsätzen bearbeitet von Emil Roth. Mit 28 Holzschnitten. Heidelberg 1878. Carl Winter's Universitätsbuchhandlung.

5) Sur l'analyse des vins avec 5 tableaux par Dr. Fréd. Goppelsroeder. Memoire presenté à la Société industrielle de Mulhouse dans la séance du 28. Février 1877. Mulhouse 1877.

In der vorliegenden Arbeit hat der Verf. die Resultate der Untersuchung von 112 Weinsorten (aus der Schweiz, dem Elsass, Frankreich, ausserdem Marggräfler und Veltliner) niedergelegt. Er geht mit Pasteur davon aus, dass 100 Th. Traubenzucker bei der Gährung 0,6—9,7 Grm. Bernsteinsäure und 3,5—4,0 Grm. Glycerin liefern. Von beiden Körpern bilden sich um so mehr, und von Alkohol um so weniger, je langsamer die Gährung verlaufe. Ist die Menge der Bernsteinsäure und des Glycerins verglichen mit der Alkoholmenge geringer als es unter normalen Verhältnissen der Fall sein müsste, so ginge daraus der Zusatz von Alkohol zum Wein hervor. Die Grenzen, innerhalb deren die hauptsächlichsten Bestandtheile in den Weinen (auf 1 Liter berechnet) sich bewegen, sind folgende:

		Mittel
feste Körper	13,0—24,0	18,30
Zucker	0,6— 1,1	0,84
Essigsäure	0,3— 0,6	0,37
Weinsäure	3,8— 4,6	4,20
Asche	1,3— 2,7	2,24
Alkohol in 1000 Grm.	67,0—88,0	77,60
Verhältnisse der festen Körper zur Aschenmenge (letztere = 1) .	8,0— 9,8	8,70

Die Grenzen sind, wie man sieht, ziemlich eng gezogen, jedoch ist es nicht möglich aus der Bestimmung der einen oder der andern der oben genannten Substanzen oder auch sämmtlicher Körper genaue Schlüsse auf die Reinheit oder den Ursprung einer Weinsorte zu ziehen. Die von dem Verf. befolgte, sowie jede andere bisher angewendete analytische Methode hat nur dann absoluten Werth, wenn man die erhaltenen Resultate mit denen bei Anwendung typischer Weine gewonnenen zu vergleichen in der Lage ist.

Goppelsröder's Arbeit ist ein überaus schätzenswerther Beitrag zur Kenntniss der Weine der oben genannten Produktionsart. Das optische Verhalten der Weine ist nicht berücksichtigt worden.

6) Annalen der Oenologie. Wissenschaftliche Zeitschrift für Weinbau, Weinbehandlung und Weinverwerthung. Organ der internationalen ampelographischen Commission und des deutschen Weinbauvereins. Unter Mitwirkung von Fachgenossen herausgegeben von A. Blankenhorn und L. Rösler, Heidelberg 1877. *Sechster Band.* C. Winter's Universitätsbuchhandlung.

C. *Bierbereitung.*

L. Aubry und C. Lintner[1]) untersuchten 96 Sorten Gerste und zwar in der Trockensubstanz (die 82,56—87,04 Proc. vom Gewicht der Gerste betrug) bestimmten sie die Menge der Proteïnkörper, der Asche und der Phosphorsäure. Die Proteïnmengen schwanken zwischen 17,85 und 8,01 Proc. der Trockensubstanz; der Durchschnitt ist 60,48 Proc. An Phosphorsäure weisen die untersuchten Gersten ein Maximum von 1,145 Proc. und ein Minimum von 0,614 Proc. der Trockensubstanz nach. Die Aschegehalte der Gersten sind sehr verschieden, sie betragen 2,12—3,34 Proc. der Trockensubstanz.

Jul. Blumenwitz[2]) (in Munkács) erörtert in einer sehr beachtenswerthen Abhandlung die Vortheile der Trennung der Malzbereitung von der Brauerei. Fr. Haberlandt[3]) wirft die Frage auf, ob es nicht rationeller wäre, in der Malzfabrikation statt des üblichen Verfahrens des Quellens einen continuirlichen Strom frischen Wassers anzuwenden (ist früher wiederholt vorgeschlagen worden d. Redakt.); besser wäre es, wenn man die Gerste im luftverdünnten Raume mit Wasser injicirte (wobei aber der Nebenzweck des Einquellens der Gerste, die Reinigung derselben und die Entfernung von Extraktivstoffen nicht erreicht würde. d. Redakt.). L. Aubry und C. Lintner[4]) stellten Versuche an über die das Keimen der Gerste verzögernde Wirkung des Kochsalzes im Weichwasser. Der Einfluss des Kochsalzes ist schon bemerkbar bei einem Gehalte des Wassers von 0,03 Proc. Auch in Weihenstephan wurde dieselbe Beobachtung an einem eingeschickten, grössere Mengen Kochsalz enthaltenden Wasser gemacht. Verff. bringen nun eine Analyse zur Mittheilung, deren Ergebniss insoferne auffällt als eine sehr bedeutende Proteïnmenge in Lösung gegangen ist und das Verhältniss des Zuckers zum Nichtzucker zu Gunsten des letzteren gesteigert erscheint. Leider fehlt der Parallelversuch mit kochsalzärmerem Wasser. Zur Weiche war eine Kochsalzlösung von 0,03 Proc. verwendet.

100 Th. lufttrockenes Malz geben 89,14 Th. Trockensubstanz.
100 Th. Malztrockensubstanz geben 73,61 Th. Extrakt.

	An 100 Th. Malztrockensubstanz	In 100 Th. Extrakt
Zucker . . .	31,98	43,45
Protenoïde . .	4,73	6,42
Asche	1,12	1,52

Auf 1 Th. Zucker treffen 1,30 Th. Nichtzucker. Die Viscosimetrie der 8 Proc. Würze ergab 152.

---

1) L. Aubry und C. Lintner, Erster Jahresbericht der Brauereistation in München 1876/77 p. 1—11.

2) Jul. Blumenwitz, Oesterreich. Landw. Wochenblatt 1876 Nr. 49; Organ des Central-Vereins für Rübenzuckerindustrie in der Oesterreichisch-Ungar. Monarchie, redigirt von Otto Kohlrausch 1877 Febr. p. 90.

3) Fr. Haberlandt, Bayer. Bierbrauer 1877 Nr. 8 p. 99.

4) Erster Jahresbericht der Brauerei-Station in München 1876/77 p. 16.

Bei Versuchen über die Unterschiede der kalten und wärmeren Haufenführung, die zunächst feststellen sollten, in welcher Weise dadurch die Bildung und das Löslichwerden der wesentlichen Extraktbestandtheile unterstützt wird, fanden L. Aubry und C. Lintner[1]), dass die Extraktausbeute um so geringer ist, je schneller gemälzt wird. A. Prandtl und H. v. d. Planitz[2]) (in Hamburg) lieferten Beiträge zur Kenntniss des Einflusses der Temperatur beim Mälzen und Darren. Die umfangreiche und lehrreiche Arbeit gestattet leider keinen kurzen Auszug.

Zur Herstellung von Malz soll man nach A. Sezille[3]) (engl. Patent) die Gerste mit 8—10 Proc. concentrirter Schwefelsäure besprengen, nach 1stündiger Einwirkung umschaufeln, mit kaltem Wasser auswaschen, wodurch die verkohlten Hüllen entfernt werden, und dann in üblicher Weise vermalzen.

V. Griessmeyer[4]), auf eine Angabe von v. Gorup in Erlangen sich stützend, dass im Darrmalze ein *peptonisirendes Ferment* sich finde, untersuchte Malz, Würze und Bier auf Pepton. Es ergab sich, dass die Proteïne der Würze und des Bieres aus speciellen Peptonen und Parapeptonen bestehen. Im Uebrigen sei auf die Abhandlung verwiesen.

Von L. Aubry und C. Lintner[5]) angestellte Versuche über die Veränderungen, welche das Malz auf der Darre erleidet, ergaben Folgendes: a) Die Extraktausbeute nimmt beim Darren wesentlich zu, das ist wenigstens für die obere Darre sicher erwiesen; b) die Zuckermenge in der Würze wird durch das Darren bedeutend verringert, d. h. mit anderen Worten: das Darren vermindert die saccharificirende Kraft des Malzes; c) das Verhältniss des Zuckers zum Nichtzucker wächst mit dem Darren zu Gunsten des Nichtzuckers; d) ein Theil der Proteïnstoffe wird beim Darren unlöslich; e) der Aschengehalt des Würzextraktes wird durch das Darren wahrscheinlich verringert.

Beim Lagern erleidet das Malz wesentliche Veränderungen, welche durch mehrere Untersuchungen festgestellt wurden. Das frische Malz gibt an die Würze weit mehr Proteïnstoffe ab, als abgelagertes Malz. Die Extraktausbeute nimmt im Laufe der Lagerzeit bis zu einer gewissen, — jedenfalls aber nicht für alle Malze gleichen —, Grenze ab. In dem durch das Lagern entstehenden Abgang (Verlust) an Extrakt besteht der dritte Theil aus Proteïnstoffen, während nur zwei Drittel andere werthvolle Würzebestandtheile entgehen. Bemerkenswerth ist

1) Erster Jahresbericht der Brauerei-Station in München 1876/77 p. 11.
2) A. Prandtl und H. v. d. Planitz, Bayer. Bierbrauer 1877 Nr. 11 p. 149; 12 p. 167; 13 p. 179; 14 p. 196.
3) A. Sezille, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 721; Dingl. Journ. CCXXIV p. 656.
4) V. Griessmeyer, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 617; Bayer. Bierbrauer 1877 Nr. 9 p. 121.
5) Erster Jahresbericht der Brauerei-Station in München 1876/77 p. 16.

die durch das Lagern eintretende Abnahme der verzuckernden Kraft im Malze. Den vorliegenden Beobachtungen nach scheint die eben besprochene Veränderung im ersten Monate des Lagerns sich abzuwickeln. Das Lagern kann demnach in der Hauptsache als eine Art Nachdarre bezeichnet werden. —

W. Schultze[1]) führte eine Reihe von Versuchen über den Verlust an Gerste bei ihrer Ueberführung in Darrmalz aus. Die Resultate von 5 Versuchen ergaben sich aus folgender Bilanz:

I. Vor dem Mälzen:		1.	2.	3.	4.	5.
100 Th. Gerste	Wasser . . .	15,41	13,13	13,80	13,92	13,57
	Trockensubstanz	84,59	86,87	86,20	86,08	86,43
		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

II. Nach dem Mälzen:		1.	2.		3.		4.		5.	
Malz 77,66	Wasser . . .	3,66	77,06	3,65	77,05	3,54	77,06	3,44	78,22	3,69
	Trockensubstanz	74,00		73,41		73,51		73,62		74,53
Verlust 22,34	Wasser . . .	11,75	22,94	9,48	22,95	10,26	22,94	10,48	21,78	9,89
	Trockensubstanz	10,59		13,46		12,69		12,46		11,89
		100,00		100,00		100,00		100,00		100,00

Der Verlust an Trockensubstanz vertheilt sich auf Schwemmling, Weichverlust, Gasificirung und Keime.

Von 100 Th. Gerstentrockensubstanz gingen bei diesen 5 Versuchen verloren

bei 1.	2.	3.	4.	5.
12,52 Proc.	15,49 Proc.	14,72 Proc.	14,47 Proc.	13,76 Proc.

im Mittel also 14,10 Proc., welche mit den Beobachtungen Lintner's und Thausing's völlig übereinstimmt[2]).

G. Holzner[3]) gibt eine Entwicklungsgeschichte der Trichome des Hopfens. C. G. Zetterlund[4]) bespricht die Vorzüge des schwedischen und norwegischen Hopfens.

Die Grösse der Hopfenproduktion ist nach der Festschrift der internationalen Hopfenausstellung in Nürnberg 1877[5]) gegenwärtig folgende:

Deutschland producirt . .	478,000	Ctr.
England „ . .	385,000	„
Nordamerika „ . .	200,000	„
Oesterreich „ . .	93,000	„
Uebrige Länder Europas .	160,000	„
Australien „ . .	3000	„

1) W. Schultze, Bayer. Bierbrauer 1877 Nr. 15 p. 203; Organ des Central-Vereins für Rübenzuckerindustrie in der Oesterreichisch-Ungar. Monarchie, redigirt von Otto Kohlrausch 1877 Octbr. p. 700.

2) Diese Zahlen wurden in folgender Weise gefunden, z. B. bei Versuch 5 die Zahl 13,76:

$$\frac{(86,43-74,53)\ .\ 100}{86,43} = 13,76 \text{ Proc.}$$

3) G. Holzner, Bayer. Bierbrauer 1877 Nr. 19 p. 267.

4) C. G. Zetterlund, Bayer. Bierbrauer 1877 Nr. 19 p. 272.

5) Festschrift der internat. Hopfenausstellung in Nürnberg 1877 (Auszug in Dingl. Journ. CCXXVI p. 534).

Der Hopfenverbrauch in Deutschland macht etwa 322,000 Ctr. aus, so dass jährlich ungefähr 156,000 Ctr. exportirt werden können. Im Durchschnitt beträgt die Geldsumme, die alljährlich durch Hopfenexport Deutschland vom Auslande zufliesst, etwa 16,000,000 Mark [1]).

F. H. Neumann und Co. [2]) in Hamburg construirten eine Einrichtung der Selbstdarstellung von Reiszucker in den Brauereien, durch welche gegenüber der Anwendung des durch den Handel bezogenen Stärkezuckers beträchtlich gespart werde. Die Einrichtung besteht aus einem grossen Bottich, in welchem die Saccharifikation der Reisstärke ausgeführt wird, und einem Filtrirapparat, welcher den Reissyrup durch eine Druck- und Saugpumpe erhält.

Bezüglich des Einflusses der Milchsäure beim Maischen auf die Extraktausbeute fanden L. Aubry und C. Lintner [3]) dass der Zucker im Extrakt mit der Milchsäurezunahme abnimmt, die Menge der Proteïnkörper in der Würze vergrössert. Bis zu einem gewissen Grade nimmt die Extraktausbeute durch die Milchsäure zu, grössere Mengen dagegen (über 0,1 Proc.) schienen wieder eine Verminderung der Extraktausbeute zu veranlassen.

L. Aubry und C. Lintner [4]) untersuchten Stellhefe zu einer Würze aus Champagnergerste verwendet. Nach der Gährung wurde die Hefe wieder analysirt. Es ergaben 100 Theile Hefetrockensubstanz

vor der Gährung	Proteïn 68,4	Asche	8,68
nach „	„ 67,0	„	8,77

Die Verff. theilen ferner anderweitige Hefeuntersuchungen, als Vorstudien zu Kulturversuchen mit zur Bekräftigung der Thatsache, dass die Hefe eine sehr verschiedene Zusammensetzung haben kann.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Proteïngehalt .	56,37	60,17	58,88	59,86	58,61	62,58	61,625	60,80
Aschengehalt .	8,40	8,41	8,46	8,15	8,07	7,53	7,679	7,61
Aschenanalyse:								
Kieselsäure . .	—	—	—	1,84	1,26	9,553 [5])	9,531 [5])	0,92
Eisenoxyd, Thon	—	—	—	0,29	0,51	1,046	0,417	0,70
Kalk (CaO) . .	—	—	—	5,98	2,85	2,039	1,196	7,58
Schwefelsäure (SO_3)	—	—	—	0,75	0,62	0,412	—	0,31
Magnesia (MgO)	—	—	—	6,23	5,80	5,494	5,104	6,34
Phosphorsäure (P_2O_5)	—	—	—	49,31	48,19	49,218	49,789	54,31
Alkalien . . .	—	—	—	33,69	38,45	30,723	32,542	26,07 Kali 2,26 Natron
				98,09	97,68	98,485	98,579	

1) Vergl. Jahresbericht 1856 p. 230; 1857 p. 300; 1859 p. 417; 1862 p. 473, 474; 1865 p. 519; 1875 p. 849.

2) Mittheilungen über die Spirituosen-Branche X Nr. 10; Bayer. Bierbrauer 1877 Nr. 7 p. 90.

3) Erster Jahresbericht der Brauerei-Station in München 1876/77 p. 12.

4) Erster Jahresbericht der Brauerei-Station in München 1876/77 p. 17.

5) *plus* Sand, Kohle und Unlösliches.

W. Schultze[1]) veröffentlichte eine sehr beachtenswerthe Arbeit über die Coïncidenz der Malzextraktausbeuten nach der Proportionalitäts- und nach der 2-Filtratsmethode.

G. Holzner[2]) erörtert den Zusammenhang zwischen scheinbarem und wirklichem Vergährungsgrade.

Vor zwei Jahren hat J. C. Lermer[3]) auf Grund vielfacher Versuche behauptet, dass Balling's saccharometrische Tabelle den Extraktgehalt der Würze um ca. 7 Proc. desselben höher angebe, als die direkte Bestimmung durch Trocknen. W. Schultze[4]) protestirt gegen diese Behauptung, indem er die Ansicht vertritt, dass bei zu lange fortgesetztem Trocknen das Extrakt sich oxydire und sich aufzehre. Er ersucht Lermer, seine Trocknungsversuche noch einmal durchzuführen und zwar unter Anwendung eines Wasserstoffstromes. So lange die Constanz der Gewichte fehle, besitzen die Resultate der Lermer'schen Arbeit nicht die Berechtigung, die Basis für eine neue saccharometrische Tabelle abzugeben. G. Holzner[5]) erörtert den Zusammenhang der Alkoholformeln bei der sogenannten araeometrischen Analyse.

Der *Bayer. Bierbrauer*[6]) bespricht ausführlichst das Klären trüber Biere.

G. Holzner[7]) (in Weihenstephan) bringt eine allgemeine Formel zur Berechnung der Maltose und des Dextrins nach älteren Angaben (auf V. Griessmeyer's Arbeit p. 639 sich beziehend). Der Dextringehalt im Malzextrakte ergab sich ursprünglich aus den zwei Zuckerbestimmungen, indem man zuerst den Gehalt an Zucker (z) ermittelte, dann das Dextrin (Δ) durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker (Z) umwandelte und den Gesammtzucker bestimmte. Die Dextrinmenge berechnete sich nach der Formel $\Delta = 0{,}9\ (Z - z)$. Da nun aber die Würze keinen Zucker, sondern Maltose (Mt) enthält, so beträgt deren Gehalt Mt = 1,5 z, da 0,5 z zu viel berechnet wurde. Zu dieser Verminderung tritt noch eine zweite. Wird Maltose in Zucker übergeführt (der Verf. geht von der Gleichung aus $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2\,C_6H_{12}O_6$, die doch immerhin nur eine provisorische Gültigkeit haben kann. d. Redakt.), so liefern 19 Theile Maltose 20 Theile Zucker, also $^1/_{19}$ mehr Zucker, als früher angenommen wurde. Diesen Zucker (Dextrose) rechnete man früher ($^1/_{19} \times 1{,}5$ z) dem Dextrin zu gute. Bei Annahme der obigen Maltoseformel muss daher die frühere Angabe des Dextrins corrigirt werden. Da $^1/_{19} \times 1{,}5$ z Zucker $= 0{,}9 \times {}^1/_{19} \times 1{,}5$ z Dextrin geben, so ist die corrigirte Dextrinangabe (D. c.) folgende:

$$\text{D. c.} = \Delta - 0{,}9 \times 0{,}5\,z - 0{,}9 \times 1{,}5 \times {}^1/_{19}\,z$$
$$\text{D. c.} = \Delta - 0{,}45\,z - 1{,}35 \times 0{,}0526\,z = \Delta - 0{,}521\,z.$$

1) W. Schultze, Bayer. Bierbrauer 1877 Nr. 9 p. 113; 10 p. 130; 11 p. 155.
2) G. Holzner, Bayer. Bierbrauer 1877 Nr. 8 p. 104.
3) Jahresbericht 1875 p. 866.
4) W. Schultze, Bayer. Bierbrauer 1877 Nr. 1 p. 1.
5) G. Holzner, Bayer. Bierbrauer 1877 Nr. 23 p. 319.
6) Bayer. Bierbrauer 1877 Nr. 1 p. 10.
7) G. Holzner, Bayer. Bierbrauer 1877 Nr. 6 p. 66.

W. Schultze[1]) führte eine Untersuchung aus über die Zusammensetzung einer Wiener Bierwürze. Wir geben aus dieser Arbeit nur eine Zusammenstellung der Resultate. 100 Theile der untersuchten Wiener Würze enthielten:

	direkt:	Balling:
Extrakt	9,398 Proc.	10,000 Proc.
hierin:		
Zucker	4,421 Proc.	4,421 Proc.
Dextrin	3,377 „	3,377 „
Proteïn	0,696 „	0,696 „
Asche	0,174 „	0,174 „
anderweitige Bestandtheile	0,730 „	0,332 „
	9,398 Proc.	10,000 Proc.

100 Gewichtstheile Wiener Würze-Extrakt bestehen aus:

	direkt:	Balling:
Zucker	47,04 Proc.	44,21 Proc.
Dextrin	35,93 „	33,77 „
Proteïn	7,41 „	6,96 „
Asche	1,85 „	1,74 „
anderweitigen Bestandtheilen	7,77 „	13,32 „
	100,00	100,000
Zucker : Nichtzucker	1 : 1,13	1 : 1,26

Zucker : Dextrin . . . . . 1 : 0,76.

Weil voraussichtlich die Zusammensetzung der Würze und des Würze-Extraktes in Folge von Materialwechsel nicht zu allen Zeiten genau dieselbe sein wird, so führt der Verf., um die hier stattfindenden Schwankungen kennen zu lernen, zu verschiedenen Zeiten noch weitere drei Analysen in der beschriebenen Weise an den Würzen derselben Wiener Brauerei aus. Die Ergebnisse dieser Analysen finden sich vereinigt mit dem Ergebnisse der oben mitgetheilten Analyse in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

100 Th. *Würze enthalten:*

	direkt					Balling				
	Analyse-Nr.					Analyse-Nr.				
	I.	II.	III.	IV.	Mittel	I.	II.	III.	IV.	Mittel
Extrakt	9,398	9,622	9,684	9,488	9,548	10,000	10,119	10,261	10,000	10,095
hierin:										
Zucker	4,421	4,419	4,417	4,421	4,419	4,421	4,419	4,417	4,421	4,419
Dextrin	3,377	3,372	3,370	3,374	3,373	3,377	3,372	3,370	3,374	3,373
Proteïn	0,696	0,666	0,696	0,626	0,671	0,696	0,666	0,696	0,626	0,671
Asche	0,174	0,185	0,185	0,173	0,179	0,174	0,185	0,185	0,173	0,179
anderweitige Bestandtheile	0,730	0,980	1,016	0,894	0,905	1,332	1,477	1,593	1,406	1,452

1) W. Schultze, Bayer. Bierbrauer 1877 Nr. 18 p. 252; Organ des Central-Vereins für Rübenzuckerindustrie in der Oesterreichisch-Ungar. Monarchie, redigirt von Otto Kohlrausch 1877 November p. 804.

100 Th. *Würze-Extrakt enthalten:*

	direkt					Balling				
	Analyse-Nr.					Analyse-Nr.				
	I.	II.	III.	IV.	Mittel	I.	II.	III.	IV.	Mittel
Zucker . .	47,04	45,93	45,61	46,60	46,29	44,21	43,67	43,05	44,21	43,78
Dextrin .	35,93	35,04	34,80	35,56	35,33	33,77	33,32	32,84	33,74	33,42
Proteïn .	7,41	6,92	7,18	6,60	7,03	6,96	6,58	6,78	6,26	6,64
Asche . .	1,85	1,92	1,91	1,82	1,88	1,74	1,83	1,80	1,73	1,77
anderweitige Bestandtheile	7,77	10,19	10,50	9,42	9,47	13,32	14,60	15,53	14,06	14,38

Das Verhältniss zwischen Zucker und Nichtzucker schwankte in der Brauerei, welcher die analysirten Würzen entnommen waren, innerhalb langer Zeiträume nur um ein geringes. Das Verhältniss zwischen Zucker und Dextrin dagegen schwankte nie, es war stets constant. Die folgende Beobachtungsreihe, welche Stichproben aus den während der jüngst verflossenen sechs Monate gemachten 378 Gebräuen enthält, beweist das Gesagte.

100 Th. *Würze des Gebräues*

enthielten:	Nr. 116. am 1. März	Nr. 138. am 15. März	Nr. 160. am 1. April	Nr. 186. am 15. April	Nr. 218. am 1. Mai	Nr. 246. am 15. Mai
Extrakt Balling . . .	10,214	10,023	10,023	10,190	10,071	10,142
Zucker	4,417	4,421	4,421	4,418	4,420	4,418
Dextrin	3,374	3,377	3,377	3,374	3,376	3,375
Auf 1 Gewichtstheil Zucker kommen:						
a) Nichtzucker . . .	1,31	1,27	1,27	1,31	1,28	1,29
b) Dextrin	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76

enthielten:	Nr. 280. am 1. Juni	Nr. 319. am 15. Juni	Nr. 369. am 1. Juli	Nr. 411. am 15. Juli	Nr. 461. am 1. Aug.	Nr. 494. am 15. Aug.
Extrakt Balling . . .	10,047	10,071	10,000	10,261	10,000	10,119
Zucker	4,420	4,420	4,421	4,417	4,421	4,419
Dextrin	3,376	3,376	3,378	3,370	3,377	3,372
Auf 1 Gewichtstheil Zucker kommen:						
a) Nichtzucker . . .	1,27	1,28	1,26	1,32	1,26	1,29
b) Dextrin	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76

Die nun folgende, aus den vier Analysen abgeleitete Berechnung macht die Zusammensetzung der verschiedenen, auf einen Gewichtstheil Zucker entfallenden Nichtzuckergewichte unter einander vergleichbar.

Zur Analyse Nr. I.

Zucker : Nichtzucker = 1 : 1,26

Dextrin	= 0,7638	= 60,62 Proc.
Proteïn	= 0,1574	= 12,49 „
Asche	= 0,0394	= 3,13 „
x. y. z.	= 0,2994	= 23,76 „
		100,00 Proc.

Zur Analyse Nr. IV.

Zucker : Nichtzucker = 1 : 1,26

Dextrin	= 0,7632	= 60,48 Proc.
Proteïn	= 0,1416	= 11,22 „
Asche	= 0,0391	= 3,10 „
x. y. z.	= 0,3180	= 25,20 „
		100,00 Proc.

Zur Analyse Nr. II.

Zucker : Nichtzucker = 1 : 1,29

Dextrin	= 0,7631	= 59,15 Proc.
Proteïn	= 0,1507	= 11,68 „
Asche	= 0,0419	= 3,25 „
x. y. z.	= 0,3343	= 25,92 „
		100,00 Proc.

Zur Analyse Nr. III.

Zucker : Nichtzucker = 1 : 1,32

Dextrin	= 0,7630	= 57,80 Proc.
Proteïn	= 0,1576	= 11,94 „
Asche	= 0,0419	= 3,17 „
x. y. z.	= 0,3575	= 27,09 „
		100,00 Proc.

Die Würzen entstanden unter folgenden Umständen: a) Die Gerste war weder ausgesprochen mürb, noch ausgesprochen speckig, sondern ein Mittelding zwischen diesen beiden Extremen. b) Sie wurde kühl gemälzt bis zur guten Zerreiblichkeit ihrer Mehlkörper. Die Darrdauer des Grünmalzes betrug zweimal 8 Stunden. Die Abdarrung geschah bei 65° R. während der letzten zwei Darrstunden. c) Das Maischverfahren war Dekoktion mit 2 Dick- und einer Lautermaische. Die Temperaturstationen beim Maischen waren 28° — 42° — 52° — 59° R.; nach der Ueberführung der Maische aus dem Maisch- in den Lutterbottich: 57° R.; nach einstündiger Ruhe: 54° R. Die Maischdauer, berechnet vom vollendeten Einteigen bis zum Ende der Ruhe, belief sich auf 4½ Stunden. C. Lintner hat im vergangenen Jahre die Mittheilung gemacht, dass in guten Würzen das Verhältniss zwischen Zucker und Nichtzucker 1 : 1,2 bis 1,3 betrage. Die vorliegende Untersuchung bestätigt die Richtigkeit dieser Angabe.

L. Würtenberger[1]) bespricht die Anwendung der Salicylsäure in der Brauerei, ebenso auch Fr. Anthon[2]). In Weihenstephan wurden durch C. Lintner[3]) Versuche angestellt über die Wirkung eines Salicylsäurezusatzes auf Haltbarkeit und Eigenschaften des Bieres (zum Theil wurde neben der Salicylsäure auch Kaliumbisulfat zugesetzt); die Resultate waren nur theilweise zufriedenstellend.

G. Holzner[4]) bespricht die Bestimmung des Farbengrades des Bieres, vergleicht die Colorimetrie Leyser's[5]) mit dem Chromoskop (Farbenmaass) von K. Stammer[6]) und spricht sich dabei aus, dass die Bierprüfung nach der Methode von Stammer leichter sei.

C. Himly[7]) (in Kiel) untersuchte einige Biere auf deren Hauptbestandtheile. Es ergaben sich folgende Resultate:

	Alkohol:	*Extrakt:*	*Phosphorsäure:*	*Wasser:*
Eiche-Bier aus Kiel .	3,280 Proc.	4,70 Proc.	0,095 Proc.	91,925 Proc.
Culmbacher Bier . .	4,700 „	5,02 „	0,070 „	91,121 „
Sonderburger Lagerbier	3,178 „	4,20 „	0,065 „	92,547 „
Sonderburger Exportbier	3,622 „	5,00 „	0,075 „	91,303 „
Sonderburger Doppelbier	4,375 „	5,66 „	0,070 „	89,889 „

In dem Nachlasse von C. Reischauer[8]) fanden sich (nach einer Mittheilung V. Griessmeyer's) folgende Analysen interessanter Biere. (Siehe nächste Seite.)

1) Salvator von 1874, 2) Salvator von 1875, 3) Salvator von 1876, 4) Schenkbier von Zacherl [Salvatorbrauerei], 5) Lambic von der brasserie d'Emile Begquet, Bruxelles 1869, 6) Bier von Bufe aus Helgoland. Die Alkohol- und Extraktbestimmung sind nach der ärometrischen Analyse von Metz durchgeführt.

---

1) L. Würtenberger, Badische Gewerbezeit. 1876 IX Nr. 11 und 12; Bayer. Bierbrauer 1877 Nr. 3 p. 35—48.

2) Fr. Anthon, Organ des Central-Vereins für Rübenzuckerindustrie in der Oesterreichisch-Ungar. Monarchie, redigirt von Otto Kohlrausch 1877 Septbr. p. 616.

3) Bayer. Bierbrauer 1877 Nr. 3 p. 48.

4) G. Holzner, Bayer. Bierbrauer 1877 Nr. 15 p. 209.

5) Vergl. Jahresbericht 1869 p. 467; 1873 p. 630.

6) Jahresbericht 1861 p. 417; 1862 p. 435; 1863 p. 456; 1867 p. 452; 1873 p. 630.

7) Untersuchungen und Arbeiten aus dem Universitätslaboratorium Nr. 1 in Kiel. Von C. Himly. Kiel 1877 p. 15.

8) C. Reischauer, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 1341; Bayer. Bierbrauer 1877 Nr. 17 p. 245; Dingl. Journ. CCXXVI p. 324.

	Salvator 1874	Salvator 1875	Salvator 1876	Zacherl Schenk-bier	Lambic	Helgo-land
Specif. Gewicht des Bieres	1,0267	1,028	1,0343	1,0191	1,0012	1,0136
Specif. Gewicht des Bier-Extraktes . .	1,0346	1,0366	1,0422	—	1,0118	1,0196
Extrakt	8,58	9,078	10,43	6,3	2,95	4,9
Alkohol	4,22	4,64	4,19	3,4	6,14	3,29
Zucker	1,53	1,47	2,24	1,02	0,42	0,67
Dextrin	—	5,4	—	—	—	—
Proteïne des Bieres .	—	0,4	0,29	0,3	0,426	—
Proteïne des Extraktes	—	4,4	2,78	—	14,44	—
Viscosität	—	7'2"	10'1"	—	6'41"	7'4"
Stammwürze . . .	16,71	17,8	18,46	—	—	11,34
Asche	—	0,263	0,32	—	0,31	0,35
Acidität	—	3	—	—	12,4	—

Bei näherer Betrachtung der Analysen des Salvators durch Reischauer ergibt sich von selbst, dass zwar von Jahr zu Jahr die Concentration der Salvator-Würze steigt, der Stickstoffgehalt derselben aber in demselben Maasse abnimmt; ja er ist sogar geringer, als in dem Schenkbier derselben Brauerei. Es ist demnach klar, dass die betreffenden Würzebestandtheile noch von einer ganz anderen Quelle herkommen als vom Malze. Man könne, sagt Griessmeyer, diesen Satz auch so fassen: „Der Proteïngehalt des Salvators steht im umgekehrten Verhältnisse zu dessen Gehalt an Kohlehydraten aus der Familie der Pomaceen oder Drupaceen."

Reischauer[1]) lieferte ferner eine Analyse eines lichtbraunen Farbmalzes.

Trockensubstanz	94,5	Proc.
Extrakt aus der lufttrocknen Substanz . . .	37,36	„
„ „ „ bei 110° getrockneten Substanz	39,53	„
Proteïngehalt im Extrakte	2,69	„
„ in der Malztrockensubstanz . .	10,63	„
Asche aus dem Extrakte	2,2	„
„ „ der Malztrockensubstanz	0,08	„
Viscosimetrie der 8proc. Würze bei 14° R. = 15'37"	= 378	
Wasser bei 14° R. . . . . = 4'8"	= 100	

Infusionsbier[2]) aus der Schrempp'schen Brauerei in Carlsruhe wurde in Weihenstephan analysirt und zwar I Lagerbier im Monat Februar gebraut und II Schenkbier, welches 4 Wochen alt war. Beide Biere waren beim Abzapfen vollkommen klar, zeigten ein gutes Mousseux,

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 1342; Bayer. Bierbrauer 1877 Nr. 17 p. 246; Dingl. Journ. CCXXV p. 520.

2) Bayer. Bierbrauer 1877 Nr. 22 p. 309.

schmeckten sehr gut und auffallend vollmundig (besonders II). I wurde von Otto und II von Geisler untersucht, wobei sich folgende Resultate ergaben:

	I	II
Specifisches Gewicht	1,02094	1,0172
Alkohol	4,070 Proc.	4,130 Proc.
Extrakt	7,097 „	6,195 „
Zucker im Extraktrest	1,370	1,02
Protenoïde	0,378	0,46
Verhältniss des Zuckers zu den übrigen Bestandtheilen im Extraktrest	1:4,18	1:5,07
Verhältniss des Alkohols zum Extrakt	1:1,76	1:1,50
Berechnete ursprüngliche Concentration der Würze	14,86 Proc.	14,11 Proc.
Vergährungsgrad wirklicher	52	55
Acidität: für 100 Gewichtstheile Bier Normalalkali	2,9 Cub.-C.	2 Cub.-C.
Farbe nach Stammer	9,00	9,09
Vollmundigkeit (das Wasser = 100)	169	192

Vergleicht man nun die Zusammensetzung dieser Biere mit Bieren, welche durch die Dekoktionsmethode erhalten worden sind, z. B. mit den bayerischen Bieren, so ist vor Allem zu berücksichtigen, dass diese Infusionsbiere aus verhältnissmässig kräftigen Würzen stammen. Das Verhältniss des Alkohols zum Extrakt entspricht in I dem Mittel der bayerischen Biere — 1 : 1,75 — geht aber in II selbst über die Extreme dieser Biere hinaus. (1,60 bis 1,90.) Dagegen ist das des Zuckers zum Nichtzucker dem der Dickmaischbiere entsprechend, was dafür spricht, dass unter gewissen Umständen bei der Infusionsmethode auch nicht weniger Dextrin gebildet wird als bei dem Kochverfahren. Der Proteïngehalt beider Biere ist geringer als der durchschnittliche Gehalt der bayerischen Biere, besonders in Anbetracht der starken Stammwürzen; derselbe steht zwischen den Wiener und böhmischen Bieren. (Die bayerischen Biere (Lager-) haben im Mittel 0,50, die Wiener Biere 0,42, die böhmischen 0,33.) Endlich ist die Acidität des Bieres Nr. I höher als die der bayerischen Biere, welche sich für 100 Gewichtstheile Bier in den Extremen auf 1,7 bis 2,3 Cubikcentim. Normalkali bewegt. Uebrigens verhielten sich diese Biere nach den damit angestellten Versuchen gegen das Auftreten von Mykoderma und die Essigsäurebildung sehr widerstandsfähig. Als Vortheile seines Infusionsverfahrens erwähnt Schrempp, dass der Wärmeverlust äusserst gering und die Ausnützung des Materials eine sehr günstige ist. Der Aufwand an mechanischer Kraft ist viel kleiner als bei dem Dickmaischverfahren und die Ersparniss an Brennmaterial eine ganz bedeutende. —

Krandauer[1]) analysirte folgende Biere (von der Ausstellung in Hagenau):

1) Krandauer, Mittheil. aus den Arbeiten von Weihenstephan 1875; Dingl. Journ. CCXXV p. 307.

Bezeichnung der Brauereien und Biere	Specifisches Gewicht	Säure entspr. Cubikcentim. Normallauge	Alkohol	Extrakt	Zucker	Dextrin	Colorimeter C.-C. Zehntel-jodlösung
			Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	
Lambic 1839. E. Begquet, Brüssel	1,0115	12,4	7,77	5,65	1,06	2,506	6,7
Lambic 1869. E. Begquet, Brüssel	1,0024	12,9	6,2	2,075	0,828	0,7308	1,15
Lambic 1872. E. Begquet, Brüssel	1,0033	11,0	5,94	3,30	0,482	1,74	1,2
Faro. E. Begquet, Brüssel	1,013	9,9	4,327	5,15	0,714	2,9	2,3
Lambic 1868. Claus Permentier, Thielrode bei Tamise	1,0023	9,3	5,93	2,625	0,44	1,55	1,5
Bière Double. Orge, Thielrode bei Tamise . . .	1,003	6,0	4,994	2,9	0,48	2,05	1,05
Lambic 1871. De Boeck Frères, Brüssel . . .	1,009	11,6	6,38	4,475	0,664	1,868	1,86
Gerstenbier. J. M. De Proost, Quod-Turnhout (Belgien)	1,0028	5,0	4,774	2,70	0,442	0,889	1,5
De Winter Frères, Brouwers Oppuers (Belgien)	1,0066	3,5	8,44	4,8	1,204	2,5	0,65
T. Smits van Waesberghe Stoombier brouwery. De 3 Hoefijzers le Breda .	1,0044	3,6	3,85	3,10	0,36	1,332	2,0
Double brown Stout. Hemelingen, Bremen . .	1,018	5,2	6,329	7,316	0,995	2,885	38,6
India Pale Ale	1,014	4,4	5,415	5,9	0,663	1,57	1,05
Brauerei von G. Frick, Strassburg	1,0149	2,4	4,749	5,625	0,853	2,407	1,15
Brauerei von J. Danner, Mülhausen	1,025	3,4	4,27	8,073	1,43	3,708	2,5
Brauerei von Gebr. Mügel, St. Johann b. Saarbrücken	1,012	3,5	4,81	5,075	0,8	3,127	1,0
Gerstenbier. Bern. Laus u. Joon, Gravenhaag .	1,0058	7,2	4,914	3,825	0,488	1,059	2,8
Exportbierbrauerei. Volksgarten Stralsund . .	1,019	3,0	3,939	6,56	0,96	1,76	6,5
Aktienbrauerei Neustadt Magdeburg	1,018	3,6	4,2	6,31	1,2	2,66	1,5
Schankbier. Aktienbrauerei Eger	1,009	1,7	3,29	3,925	0,49	2,14	0,55
Märzenbier. Aktienbrauerei Eger	1,0108	3,0	4,24	4,625	0,505	3,416	1,0
Wienermärzenbier. Aktienbrauerei Altenburg . .	1,0156	3,8	4,17	5,75	1,020	3,6	2,3
Princesse Ale. De Gekroonde Valk v. Vellenhoven .	1,008	4,4	5,05	4,25	0,603	1,09	2,85
Valkerbier. Amsterdam .	1,009	5,0	5,16	4,30	0,471	1,083	2,9
Exportbier. Weihenstephan	1,0189	2,5	3,205	6,073	0,961	3,225	2,9

C. Reischauer[1]) analysirte Weissbier- und Bockasche (von Münchner Brauereien). Es fanden sich in 100 Theilen:

	Weissbierasche	Bockasche
Kali . . .	24,88	34,63
Natron . . .	10,23	4,19
NaCl . . .	6,56	5,06
Kalk . . .	2,58	3,14
Magnesia . .	0,34	7,77
Eisenoxyd .	0,47	0,52
Phosphorsäure	26,57	29,85
Schwefelsäure	6,05	5,16
Kieselsäure .	7,70	2,86
Sand . . .	2,30	5,20
Kohle . . .	0,40	0,65
	98,08	99,03

C. Reischauer[2]) studirte den Einfluss des Mycoderma auf die Acidität des Bieres, auf den Extraktgehalt, auf den Zuckerconsum, und die Mycodermabildung bei gesteigerter Alkalinität und Acidität und bei Anwesenheit von Borsäure.

E. Reichardt[3]) veröffentlichte eine Anleitung zur Untersuchung der Biere, welche u. A. vorzügliche Abbildungen der Ober- und Unterhefe enthält und (vergl. 746) eine Methode angibt zur Bestimmung des Glycerins im Bier. Es fanden sich davon in 5 Biersorten:

1.	Alkohol: 4,2 Proc.	Extrakt: 5 Proc.	Glycerin: 0,27 Proc.
2.	„ 4,0 „	„ 6,0 „	„ 0,27—0,28 Proc.
3.	„ 4,7 „	„ 6,6 „	„ } ebenso 0,27 Proc.
4.	„ 4,9 „	„ 6,7 „	„ } ebenso 0,27 Proc.
5.	„ 4,0 „	„ 4,7 „	„ 0,846 Proc.

Letzterem könnte vielleicht Glycerin zugesetzt worden sein.

Um Pikrinsäure im Bier nachzuweisen, schüttelt D. Vitali[4]) 10 Cubikcentim. davon mit 5 Cubikcentim. Amylalkohol und prüft den Verdunstungsrückstand mit Cyankalium, Rhodankalium und ammoniakalischem Kupfersulfat in gewöhnlicher Weise[5]). Zum Nachweis von Stärkezucker im Bier, wird nach E. Dieterich[6]) das Bier dialysirt, das Dialysat bis zum ursprünglichen Biervolumen eingedampft, mit Spodium entfärbt, mit gewaschener Hefe versetzt und nach zwei

1) C. Reischauer, Bayer. Bierbrauer 1877 Nr. 17 p. 237.

2) C. Reischauer, Bayer. Bierbrauer 1877 Nr. 17 p. 242; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 1338; Dingl. Journ. CCXXVI p. 108.

3) E. Reichardt, Archiv der Pharm. 1877 VIII 6. Heft p. 522.

4) D. Vitali, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 83; Dingl. Journ. CCXXIV p. 460; Chemic. News 1877 XXXV Nr. 499 p. 74.

5) Vergl. Jahresbericht 1855 p. 208; 1857 p. 311; 1873 p. 636.

6) E. Dieterich, Arch. der Pharm. VII p. 246; Dingl. Journ. CCXXIV p. 345; Industrie-Blätter 1877 Nr. 17 p. 153.

Tagen optisch geprüft. Mit Stärkezucker versetzte Biere drehen nach rechts.

E. Dannenberg[1]) (in Fulda), welcher schon früher[2]) auf ein colchicinähnliches Alkaloïd bei einer Bieruntersuchung gestossen zu sein glaubte, hat neuerdings bei der Untersuchung eines Erlanger Bieres Reaktionen erhalten, die auf Colchicin deuten; später hat er jedoch wahrgenommen, dass diese Reaktionen auf Bestandtheile des Malzes und Hopfens zurückzuführen seien. Eine ausführliche Arbeit über das Colchicin im Biere hat Dragendorff (nach einem Referate von O. Holzner)[3]) veröffentlicht. H. Hager[4]) fand in einem Biere (aus welcher Brauerei? d. Red.) Buxin, die Base aus *Buxus sempervirens*; wie seine Versuche zeigten, sei das Buxin den unschuldigen Bierzusätzen beizugesellen (eine Meinung, der sich wohl die wenigsten Bierconsumenten anschliessen werden. d. Red.). V. Griessmayer[5]) fand in einem ihm zur Untersuchung übergebenen Biere Wermuth, resp. Absynthiin (bezüglich der Details der Untersuchung und einer Nachschrift der Redaktion des Bayer. Bierbrauers siehe die Originalarbeit)[6]). W. Kirchmann[7]) nahm wahr, dass bei Verarbeitung des Samen von *Heracleum asperum* sich Hopfengeruch entwickele; er erfuhr, dass vor etwa 20 Jahren die Brauer in der Umgegend von Weimar *Heracleum spondylium* als Hopfensurrogat angewendet hätten.

R. S. Tjaden-Moddermann[8]) erörtert die Eigenschaften der normalen Bierbestandtheile, welche nach den Methoden von Stas-Otto und Dragendorff ausgeschüttelt wurden.

Die Gesammtredaktion des *Bayer. Bierbrauers*[9]) hat eine von Meisterhand geschriebene Abhandlung veröffentlicht über Bieruntersuchungen, die Jedem zur Richtschnur dienen sollte, der sich mit Prüfung des Bieres abzugeben hat. Die Arbeit bespricht die Rohmaterialien (Wasser, Gerste, Hopfen, Hefe), die Behandlung des Bieres und das Conserviren desselben (nach den in Bayern geltenden Gesetzen ist die Anwendung der Salicylsäure und des Glycerins[10]) unbedingt ver-

---

1) E. Dannenberg, Arch. der Pharm. VII Nr. 3 p. 238; Dingl. Journ. CCXXIV p. 345.

2) Jahresbericht 1876 p. 852.

3) Bayer. Bierbrauer 1877 Nr. 18 p. 259.

4) H. Hager, Pharm. Centralhalle 1877 XVII p. 425.

5) V. Griessmayer, Bayer. Bierbrauer 1877 Nr. 2 p. 31; Dingl. Journ. CCXXV p. 109.

6) Vergl. Jahresbericht 1876 p. 852.

7) W. Kirchmann, Arch. der Pharm. (3) X Nr. 44; Chem. Centralbl. 1877 p. 201.

8) R. S. Tjaden-Moddermann, Zeitschrift für analyt. Chemie 1877 p. 328; Chem. Centralbl. 1877 p. 470.

9) Bayer. Bierbrauer 1877 Nr. 16 p. 219.

10) In Oberbayern ereignete es sich im November 1877, dass ein hocharistokratischer Brauereibesitzer und sein Braumeister mit einer empfindlichen

boten), die Bieruntersuchungen für sanitäre Zwecke und formulirt am Schlusse eine Anzahl Anträge, die darin culminiren, dass vom Reichsgesundheitsamte die deutschen Bundesregierungen veranlasst werden möchten, die zur Bierbereitung zulässigen Rohstoffe zu nennen, die Bierverbesserungsmittel, welche angewendet werden dürfen, genau zu bezeichnen, die Verleihung von Concessionen für Schenkwirthschaften von der Herstellung guter Keller abhängig zu machen, ein Programm über den Gang der Bieruntersuchung zu veranlassen; (wie häufig ist nicht der Ruf eines durchaus gewissenhaften Brauers gefährdet durch die mangelnde Einsicht städtischer Behörden und durch leichtsinnig abgegebene Gutachten! d. Red.), für die Heranbildung von Sachverständigen für die Untersuchung des Bieres Sorge zu tragen, auf Staatskosten Versuchsbrauereien zu errichten und endlich eine Commission zu bilden, welche über in neuerer Zeit vorgeschlagene Rohstoffe, Verbesserungsmittel und Conservirmittel sich zu äussern hat.

Aus einer Eingabe des *Ausschusses des Deutschen Brauerbundes* [1]) an das kaiserliche Reichsgesundheitsamt in Berlin entnehmen wir folgende Punkte: Das Bier und seine Verfälschungen nehmen in neuerer Zeit das öffentliche Interesse in hohem Grade in Anspruch. Ein grosser Theil der Presse lässt es nicht daran fehlen, im Publikum den Glauben zu verbreiten, als sei ein grosser Theil des zur Consumtion gelangenden Bieres gefälscht und Aeusserungen von höherer Stelle trugen nicht wenig dazu bei, das Misstrauen gegen alles, was Bier heisst, zu vermehren. Es wäre vergebliche Mühe, mit Worten dagegen anzukämpfen; denn wenn auch schon früher auf Grund genauester Einsicht in die bestehenden Verhältnisse ausgesprochen wurde, dass die Fälle von Bierverfälschungen in Deutschland gegenüber den vielfachen Beschuldigungen nur vereinzelt vorkommen, so ist sich der Brauerbund vollständig bewusst, dass blosse Versicherungen das Publikum nicht von seiner vorgefassten Meinung abbringen werden. Der Brauerbund hat selbstverständlich ein grosses Interesse, dass dieser Zustand anders werde und legt deshalb seine Ansicht über die vorliegende Frage dem Reichsgesundheitsamte dar, zugleich Vorschläge machend, einerseits zum Schutze des Publikums gegen Fälschungen, anderseits zum Schutze der Brauer selbst gegen die ausgesprochenen Beschuldigungen.

Mögen die Ansichten über Bierverfälschungen auch noch so weit auseinander gehen, so hat man doch zu unterscheiden zwischen Fälschungen, die in Brauereien vorkommen und solchen, die erst später geschehen und wenn sich der Brauerbund hier nur mit den ersteren befasst, so ist im Allgemeinen sein Standpunkt schon durch die Resolution gekennzeichnet, welche der deutsche Brauerbund zu Frankfurt am Main am

---

Geldstrafe belegt wurden, weil der Braumeister zur Verbesserung des Geschmackes seines Bieres „Glycerin" zugesetzt hatte. D. Redakt.

1) Die Eingabe ist unterzeichnet von F. Henrich, Berlin und Frankfurt den 16. December 1877.

31. Juli 1876 einstimmig gefasst hat. Der erste Abschnitt derselben sagt, dass ein gesundes Bier nur aus Hopfen, Malz, Hefe und Wasser herzustellen ist und dass statt des Malzes nur Stärkemehl zum theilweisen Ersatz verwendet werden darf. Unter Stärkemehl ist mitinbegriffen: Mais, Reis und solcher Zucker, der aus Stärkemehl dargestellt ist. Der Brauerbund betrachtet es daher als eine Ungehörigkeit, wenn andere Stoffe als die genannten Surrogate für Malz und Hopfen oder als Zusätze zum Bier verwendet werden. In dieser Beziehung differiren die Ansichten des Brauerbundes allerdings mit den Bestimmungen der Gesetze der verschiedenen deutschen Länder. Das bayerische Gesetz schreibt vor, dass zur Bierbereitung nur Malz, Hopfen, Hefe und Wasser genommen werden darf und schliesst die Anwendung aller Surrogate und sonstigen Zusätze als verboten aus. Es besteht dieses Gesetz in Bayern zur allseitigen Zufriedenheit sowohl des Publikums als auch der Brauereien und eine etwaige beabsichtigte Annäherung an das norddeutsche Brausteuergesetz würde deshalb vor Allem von Seite der Brauereien auf Widerstand stossen[1]). In der Steuergemeinschaft des deutschen Reiches dürfte die Thatsache, dass nach den amtlichen Ausweisen im Jahre 1876 bei 8,477,107 versteuerten Centner Malz nur circa 66,365 Ctr. Surrogate (also kaum $^3/_4$ Proc. jenes Malzquantums) mit versteuert wurden, den Beweis liefern, dass die überwiegende Mehrheit der Brauer der Anwendung jeglicher Surrogate fernsteht.

Das norddeutsche Brausteuergesetz ist liberaler als das in Bayern geltende. Während es genau angibt, welche Stoffe bei der Bierbereitung besteuert werden, gestattet es zugleich stillschweigend die Verwendung anderer Stoffe und Zusätze, sofern dieselben nicht schon durch die Bestimmungen der Strafgesetze verboten sind. Wenn man das Bier nicht nur als Consumtions-Artikel für den lokalen Bedarf, sondern auch in seiner Eigenschaft als Handelswaare für den überseeischen Export betrachtet, so könnte man wohl gegen manche Zusätze keinen Einwand erheben. Es gibt conservirende Mittel, welche der Gesundheit nicht nachtheilig sind und es ermöglichen, dass Bier in Fässern in tropische Gegenden ohne zu grosses Risiko des Verderbens gesandt werden kann, was ausserdem nur selten gelingt. Es muss also zugegeben werden, dass durch entsprechende Anwendung von Conservirungsmitteln mancher

1) Noch weit grösser dürfte der Widerstand von Seite des bayerischen Finanzministers sein, der nicht im entferntesten daran denken wird, eine der wichtigsten und ergiebigsten Finanzquellen des Landes minder einträglich zu machen. Die Verordnungen Bayerns hinsichtlich der Bierbereitung sind keineswegs hygienischer Natur, sondern vertreten in erster Linie fiscalisches Interesse. Zum Glück für die Wohlfahrt des Staates gehen mit diesen Interessen parallel die der Bierproducenten und -consumenten. Es wäre sicher nicht zum Nachtheil der Lösung der Bierfrage, wenn die bayerischen Verordnungen, obgleich technologisch angreifbar, im ganzen deutschen Reiche eingeführt würden, jedoch aus naheliegenden Gründen — nicht als Reichssteuer! R. Wr.

Vortheil erreicht werden kann. Namentlich ist bei englischen Bieren in dieser Beziehung schon manches erreicht worden. Diesen Vortheilen stehen aber auch Nachtheile gegenüber; denn, besteht einmal die Möglichkeit, ein dem Geschmack des Publikums nicht ganz zusagendes oder zum Export nicht völlig geeignetes Bier durch Conservirungsmittel seinem Zwecke entsprechender zu machen, so wird für manchen Brauer die Versuchung nahe liegen, solche Mittel da anzuwenden, wo sie nicht unbedingt nothwendig sind, besonders ist aber eine unrichtige Anwendung durch Unkenntniss nicht ausgeschlossen. Die Ankündigungen von sogenannten Bierverbesserungsmitteln können manchen Brauer veranlassen Dinge zu verwenden, die er selbst nicht kennt und deren angebliche Wirkungen ihm nur aus den genannten Anpreisungen bekannt sind. Es dürfte sogar wahrscheinlich sein, dass die Verwendung allerlei Zusätze zum Bier mehr zunehmen wird als nöthig und wünschenswerth ist. Der Brauerbund hält es daher für indicirt, im Interesse der Brauerei und in dem des Publikums, nicht nur deren Verwendung sondern auch deren Verkauf zu Brauzwecken zu verbieten. Dem consumirenden Publikum wäre wahrscheinlich am meisten gedient, wenn in ganz Deutschland diejenigen Beschränkungen bei der Bierfabrikation Platz greifen würden, welche in Bayern bestehen. Der Brauerbund verkennt jedoch die Schwierigkeiten nicht, welche der Durchführung einer solchen Maassregel entgegenstehen würden. Die Verwendung von Malz-Surrogaten ist nun ausser in Bayern in allen deutschen Staaten gesetzlich gestattet und sie lässt sich sowohl vom wissenschaftlichen und hygienischen als auch vom wirthschaftlichen Standpunkte aus vertheidigen. Es gelingt bei Verwendung von Surrogaten, z. B. bei Zusatz von Reis ein Bier von feinem Geschmack zu erzeugen, das manche Biertrinker dem reinem Malzbier vorziehen. Die anerkannt besten Biere werden jedoch in der ganzen Welt ausschliesslich aus Malz und Hopfen gebraut und die Qualität der Surrogatbiere steht in der Regel unter derjenigen der reinen Malzbiere. Es ist daher kein unbilliges Verlangen, wenn der Bierconsument zu wissen verlangt, ob ein ihm geliefertes Bier nur aus Hopfen und Malz oder auch aus Surrogaten hergestellt wurde.

Aus den im Vorstehenden dargelegten Gründen wünscht der Brauerbund, dass auf dem Verordnungswege ausgesprochen werde: 1. In allen deutschen Staaten, *mit Ausnahme von Bayern*, dürfen ausser Malz, Hopfen, Hefe und Wasser nur stärkmehlhaltige Substanzen, welche namentlich aufzuführen wären, zum theilweisen Ersatz für das Malz verwendet werden. 2. Biere, zu deren Bereitung Surrogate benutzt wurden, dürfen nur unter der Bezeichnung verkauft werden, aus welcher die Käufer die Art des Zusatzes erkennen können, z. B. Reisbier, Zuckerbier, Kartoffelbier etc.[1]) 3. Mechanische Klärmittel

---

1) **Mithin würde das aus Malz (mit Ausschluss aller Surrogate) hergestellte Bier den officiösen Namen M a l z b i e r zu erhalten haben. Wer statt Malzbier Surrogatbier verkauft, verfällt dem Strafgesetzbuch. R. Wr.**

sind zulässig. 4. Dürfte es sich wohl empfehlen gesetzlich zu bestimmen, dass in jedem Lokal, in welchem Bier ausgeschenkt wird, der Name des betreffenden Brauers, aus dessen Brauerei das Bier stammt, angeschlagen sei.

Statistik über Bierbrauerei. Im Gebiete der deutschen Brausteuergemeinschaft sind im Jahre 1876 12,585 Brauereien im Betriebe gewesen, und hat sich die Zahl derselben gegen 1872, in welchem Jahre sie noch 14,157 betrug, stetig vermindert. Von diesem Rückgange sind aber vorwiegend die kleinen, mangelhafter eingerichteten Brauereien betroffen worden. Hauptsächlich ist die Zahl der ländlichen Brauereien (um 16½ Proc. gegen 1872) zurückgegangen, während die Abnahme der städtischen Brauereien nur ca. 7 Proc. gegen 1872 betragen hat. Dagegen hat die Leistungsfähigkeit der Brauereien nicht unerheblich zugenommen. Während im Jahre 1872 jede einzelne Brauerei im Durchschnitt 1137 Hektoliter Bier producirte, ist im Jahre 1876 die durchschnittliche Produktion bereits auf 1665 Hektoliter gestiegen. Das gesammte Biererzeugniss der Staaten des Reichssteuergebietes belief sich im Jahre 1876 auf 20,873,379 Hektoliter (1875 21,358,228 Hektoliter); rechnet man hierzu die Produktion der Staaten mit particularer Steuergesetzgebung, nämlich Bayerns einschliesslich der Pfalz mit 12,947,153 Hektoliter (1875 12,679,809 Hektoliter), Württembergs mit 3,662,418 Hektoliter (1875 3,596,144 Hektoliter) Badens mit 1,050,841 Hektoliter (1875 1,066,661 Hektoliter) und Elsass-Lothringens mit 706,694 Hektoliter (1875 763,313 Hektoliter), so lässt sich für das ganze deutsche Zollgebiet eine Bierproduktion von 39,240,485 Hektoliter annehmen, welche hinter derjenigen des Vorjahres um 223,670 Hektoliter zurückgeblieben ist. Von diesem Mindererzeugniss kommen 484,849 Hektoliter auf die Brausteuergemeinschaft, 15,829 Hektoliter auf Baden und 56,619 Hektoliter auf Elsass-Lothringen, wogegen Bayern ein Mehrerzeugniss von 267,344 Hektoliter und Württemberg ein solches von 66,274 Hektoliter hatte. Im Gebiete der Brausteuergemeinschaft ist die Produktion namentlich in den Provinzen Brandenburg (um 218,974 Hektoliter), Rheinland (um 133,695 Hektoliter) und Hessen-Nassau (um 96,080 Hektoliter) zurückgegangen und wird dies theils der ungünstigen Geschäftslage des Jahres 1876 zugeschrieben, ausserdem aber in den Weinerzeugungs-Ländern der günstigen Wein- und Obsternte, welche eine Vermehrung des Consums an Obst- und Traubenwein ermöglichte. In der Brausteuergemeinschaft wurden 12,346,987 Hektoliter untergähriges Bier (gegen 1876 weniger 546,438 Hektoliter) und 8,526,392 Hektoliter obergähriges Bier (gegen 1875 mehr 61,589 Hektoliter) gewonnen. Für den Kopf der Bevölkerung berechnet sich das Quantum der Biererzeugung auf 64,9 Liter, um 4,4 Liter niedriger als in 1875; in den einzelnen Verwaltungsbezirken finden hierbei allerdings grosse Unterschiede statt. Eine besonders hohe Produktion weisen nach die preussischen Provinzen: Brandenburg (91,1 Liter pro Kopf), Sachsen (90,5 Liter), Hessen-Nassau (77,5 Liter), Hohenzollern (131,3 Liter), sodann das Königreich Sachsen (117,6 Liter), Hessen (79,0 Liter), Thüringen (135,8 Liter), Braunschweig (73,3 Liter) und Anhalt (93,4 Liter), wogegen die Produktion am geringsten war in: Ostpreussen (39,5 Liter), Westpreussen (30,3 Liter), Pommern (34,8 Liter), Posen (21,3 Liter), Hannover (32,7 Liter), Mecklenburg (43,2 Liter) und Oldenburg (40,2 Liter).

Der Verbrauch an Materialien zur Bierbereitung, soweit dieselben der Steuerpflicht und darum der Controle unterliegen, belief sich auf 8,158,851 Ctr. Gerstenmalz (275,393 Ctr. weniger als in 1875), 318,256 Ctr. Weizenmalz (9191 Ctr. mehr als in 1875) und 66,265 Ctr. Malzsurrogate (2514 Ctr. weniger als in 1875). Die wichtigsten Surrogate waren Stärkezucker (40,389 Ctr.) und Reis (15,646 Ctr.), welcher letzterer hauptsächlich zum Zweck einer schnelleren Klärung des Bieres verwendet wurde. Ein Vergleich der erzielten Biermengen und der verbrauchten Materialien ergibt, dass zu 1 Hektoliter aller Sorten durchschnittlich 40,7 Pfd. Getreidemalz und Reis und 0,24 Pfd. Surrogate zur

Verwendung gekommen sind. Der Bruttoertrag der im Jahre 1876 erhobenen Brausteuer beziffert sich für die Brausteuergemeinschaft auf 17,767,725 Mark (0,54 Mark pro Kopf), Bayern rechts des Rheines auf 20,754,908 Mark (4,62 Mark pro Kopf), Württemberg auf 5,214,914 Mark (2,81 Mark pro Kopf), Baden auf 2,241,816 Mark (1,49 Mark pro Kopf) und Elsass-Lothringen auf 1,573,409 Mark (1,07 Mark pro Kopf). Demnach wurde das Hektoliter Bier im Durchschnitt besteuert im Gebiete der Brausteuergemeinschaft mit 0,85 Mark, im rechtsrheinischen Bayern mit 1,68 Mark, in Württemberg mit 1,42 Mark, in Baden mit 2,13 Mark und in Elsass-Lothringen mit 2,23 Mark.

Literatur.

1) Der bayerische Bierbrauer. Zeitschrift für das gesammte Brauwesen. Unter Mitwirkung der angesehensten Theoretiker und Praktiker herausgegeben von Dr. Carl Lintner. Verlag von Rud. Oldenbourg in München. XII. Jahrgang 1877.

Die vorliegende Zeitschrift, über welche der Jahresbericht wiederholt zu berichten Veranlassung hatte, ist durch die gewissenhafte Redaktion des um das Brauwesen hochverdienten Vorstandes der wissenschaftlichen Station für Brauerei und Seitens der Brauerschule in Weihenstephan und den ihn treu zur Seite stehenden Stab von hervorragenden Mitarbeitern das *angesehenste* Fachblatt für Brauwesen geworden, das von Jahr zu Jahr immer mehr Freunde gewinnt und ob seines Bestrebens, der Brauerei in allen ihren Phasen eine auf naturwissenschaftliche Principien gegründete Basis zu geben, die weiteste Verbreitung in Fachkreisen und in allen jenen Sphären verdient, die, sei es durch Beruf oder durch Neigung, an der Entwickelung des wichtigsten der Gährungsgewerbe Interesse zu nehmen haben.

2) Erster Jahresbericht der wissenschaftlichen Station für Brauerei in München pro 1876/77 (ausgegeben im November 1877), veröffentlicht von der Stationsleitung L. Aubry und C. Lintner.

Die bei Gelegenheit des dritten Brauertages in Frankfurt a. M. gegründete wissenschaftliche Station für Brauerei in München hat das erste Jahr ihrer Thätigkeit zurückgelegt und erstattet nun einen Bericht über die in diesem Zeitraum ausgeführten Arbeiten, der ein rühmliches Zeugniss abgibt für den Fleiss der Leiter des jungen Institutes und die treffliche Auswahl der Themata. Die Arbeiten erstreckten sich auf Gerstenanalysen, den Einfluss der Dauer der Keimung auf die Qualität des Malzes, der Milchsäure beim Maischen, die Wanderung der Proteïnstoffe aus der Gerste in das Malz und in die Würze, auf Gerste-, Malz- und Würzeuntersuchungen, auf Darrmalz, Veränderungen des Malzes beim Lagern, Wirkung des kochsalzhaltigen Wassers beim Weichen, Schwefelwasserstoffentwickelung bei der Gährung, Verhalten der Hefe zu Gypswasser, Hefenanalysen, über Untersuchungsmethoden.

3) Die Anatomie des Gerstenkornes und die Vorgänge beim Wachsthumprocess. Von L. Enzinger. Mit 25 in den Text gedruckten Abbildungen und 12 lithographirten Tafeln. Leipzig 1876. O. Spamer.

Der Verf. hatte sich die Aufgabe gestellt, zu untersuchen, auf welche Weise das Gerstenkorn das zu seinem Wachsthum nöthige Wasser aufnimmt und welche Menge Wasser die geeignetste zur Hervorrufung und Vollendung des

Keimprocesses ist. Er hat zu diesem Zwecke zunächst mikroskopische Untersuchungen angestellt und dann, theils in der Wormser Brauakademie, theils als Direktor mehrerer grossen Brauereien, deren Resultate für die Praxis nutzbar zu machen gesucht. Sind auch diese Versuche noch nicht völlig zum Abschluss gekommen, so ist doch der Bericht über das bisher Geleistete für den Brauereitechniker von nicht zu unterschätzendem Werthe. Besonders instruktiv sind auch die beigegebenen, ganz zweckentsprechend ausgeführten lithographirten Tafeln.

4) Theorie und Praxis der Malzbereitung und Bierfabrikation, mit besonderer Berücksichtigung des Wiener Brauverfahrens von Jul. E. Thausing. Leipzig 1877. J. M. Gebhardt's Verlag.

5) C. Reischauer, Die Chemie des Bieres. Aus dessen Nachlass herausgegeben von Vict. Griessmayer. Mit 11 (eingedr.) Holzschnitten. Augsburg 1877. Lampert & Co.

6) Ladislaus v. Wagner (o. ö. Professor in Budapest), Handbuch der Bierbrauerei. Nach dem heutigen Standpunkte der Theorie und Praxis. Mit besonderer Berücksichtigung des von Pasteur aufgestellten neuen Verfahrens der Bierfabrikation. Fünfte Auflage. In zwei Theilen. Mit Atlas und zahlreichen Holzschnitten. Weimar 1877. Bernhard Friedrich Voigt.

Ein besonders für die Zwecke des Praktikers ausgearbeitetes Buch, das keine Frage aus dem weiten Gebiete des Brauwesens, sei sie technologisch, fiskalisch oder statistisch, unbeantwortet lassen wird. Es sei von uns aus als das vollständigste unter den bis jetzt erschienenen Lehr- und Handbüchern der Brauerei angelegentlich empfohlen!

7) The Chemistry of the Brewing-Room, with Tables of Alkohol-Extract and Original Gravity. By Charles H. Piesse, F. C. S. London 1877. Trübner & Co.

8) L. Pasteur, Etudes sur la bière, ses maladies, causes qui les provoquent, procédé pour la rendre inaltérable, avec une théorie nouvelle de la fermentation. Paris, Gauthier-Villar. 1876.

9) Brauerei-Kalender für die Brauerei-Campagne 1877—78. Eine gedrängte Uebersicht der wichtigsten Tabellen etc. bei Führung der Brauerei nebst einem Notizbuche zum prakt. Gebrauche. Herausgegeben von A. Hayn in Dresden unter Mitwirkung von Henry J. Böttinger in Würzburg. II. Jahrgang. Verlag von A. Hayn.

10) C. Homann's deutscher Brauerkalender für das Jahr 1878. II. Jahrgang. Nürnberg, Verlag der Hopfenlaube.

D. *Spiritusbereitung.*

L. Pierre[1]) hat versucht, den in den Blättern der Zuckerrübe enthaltenen Zucker durch Ueberführung in Alkohol zu verwerthen. Die Versuche sind noch nicht weit genug vorgeschritten, um ein Urtheil über die Möglichkeit einer Fabrikation im Grossen gestatten zu können. Der Verfasser führt an, dass 158 Kilogrm. Blätter circa 34—35 Kilo Saft gaben, aus dem durch Gährung 198 Cubikcentim. absoluten Alkohols gewonnen werden konnten. Per Hektar würde nach dieser Zahl die Ausbeute 173 Liter Alkohol betragen. Corenwinder, angeregt durch die vorstehende Notiz, theilt nun seine eigenen, über denselben Gegenstand unternommenen, jedoch noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen mit. Er fand, dass vorzugsweise die Rippen der Blätter zuckerhaltig sind, in den übrigen Blatttheilen ist die Menge an Zucker sehr gering und schwer bestimmbar. Der Zucker ist rechtsdrehend und reducirt die weinsaure Kupferlösung, ist somit Dextrose. Der Saft der Blattrippen enthält nach dem Verf. 2,086 Grm. Dextrose per Decilitre, die Rippen an und für sich 1,607 Proc. Die Menge des Zuckers in den Blattrippen hängt von der Zeit des Wachsthums und vielen andern Bedingungen ab. Neben Dextrose scheinen die Blätter auch eine geringe Menge an krystallisirbarem Zucker zu enthalten. Gut entwickelte breite Blätter sind zuckerreicher als kleine und schmale. Die Untersuchungen wurden angestellt mit Rüben von gleichem Gewicht, die demselben Acker entnommen waren und unter denselben Bedingungen gezogen worden sind. Verf. bemerkt schliesslich, dass bereits Dehérain die Gegenwart von Zucker in den Zuckerrübenblättern konstatirt hat und dass höchstwahrscheinlich die Blätter aller zuckerhaltigen Pflanzen, darunter vorzüglich die der Ananas, mehr oder weniger zuckerreich seien.

D. Savalle[2]) beschreibt den von Colani und Krüger construirten Verzuckerungsapparat für Spiritusfabriken. Ed. Siegl[3]) u. A. beschreiben den Schlempeprober von Siemens, dessen Anwendung eine genaue Controle über die *Entgeistung der Schlempe* ermöglicht. A. K. Markl[4]) bespricht das Maischen und die Maischmaschinen.

Lamy[5]) erstattete einen ausführlichen Bericht über die Savalle'schen Destillations- und Rektifikationsapparate, wie sie in dem bekannten Etablissement von Springer und Comp.

---

1) Pierre und Corenwinder, Compt. rend. LXXXIII p. 67; Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen 1877 Juni p. 332.

2) J. Savalle, Dingl. Journ. CCXXIV p. 303.

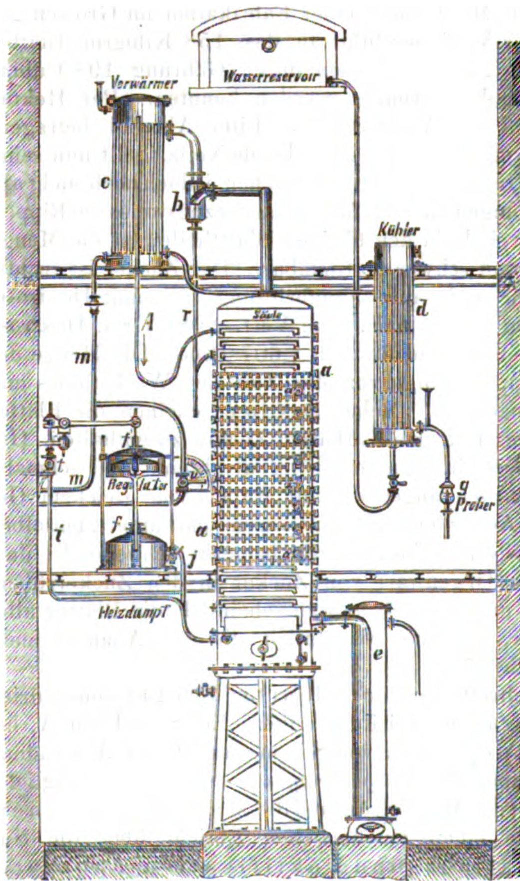
3) Vergl. Organ des Central-Vereins für Rübenzuckerindustrie in der Oesterreichisch-Ungar. Monarchie, redigirt von Otto Kohlrausch 1877 Febr. p. 82; Septbr. p. 613.

4) A. K. Markl, Organ des Central-Vereins für Rübenzuckerindustrie in der Oesterreichisch-Ungar. Monarchie, redig. von Otto Kohlrausch 1877 März p. 94.

5) Nach einem Referate Lamy's im Bullet. de la soc. d'encouragement 1876 Decbr. p. 657; Dingl. Journ. CCXXIII p. 615.

in Maisons-Alfort aufgestellt sind. Da diese Apparate sich im Betriebe ausgezeichnet bewähren und auch über die Grenzen Frankreichs hinaus Verbreitung und Anerkennung finden, so dürfte eine eingehendere Besprechung, als sie vor einigen Jahren[1]) gegeben wurde, von Interesse sein[2]).

Fig. 17.



A) Der Destillationsapparat ist in Fig. 17 in Ansicht und theilweisem Verticalschnitt, ferner in Fig. 19 bis 23 in verschiedenen Details dargestellt; derselbe besteht aus 5 Theilen: einem Dampfgenerator für Heizungszwecke, der Destillationssäule *a* mit Platten zur Scheidung und successiven Anreicherung der alkoholischen Dämpfe, dem Vorwärmer *c* — in welchem unter theilweiser Condensation dieser Dämpfe der zu destillirende Wein vorgewärmt wird — dem Kühler *d* zur Beendigung der Condensation und endlich dem Prober *g* zum Abmessen von Ablauf und Grädigkeit des Lutters. Der regelmässige Gang des Apparates wird durch einen selbstthätigen Regulator *ff'* gesichert. Die **Heizung** erfolgt nach der gewöhnlichen einfachen Methode durch direktes Einleiten von Wasserdampf in den untern Theil der Säule. Wenn es sich aber um die Verarbeitung von Melassen handelt, die man wegen zu starker Extraktion der Kalisalze nicht mit Wasser verdünnen

1) Vergl. Jahresbericht 1870 p. 495.

2) Interessante Mittheilungen über Apparate und neuere Verfahren für Spiritusraffinerien etc. finden sich in dem Werke: Appareils et procédés nouveaux de distillation par Mr. D. Savalle. (Paris 1876. G. Masson.)

will, wird der vergohrene Saft in einem Röhrenkessel (Fig. 17) erhitzt, welcher neben der Säule aufgestellt wird. Der Heizdampf füllt die

Fig. 18.

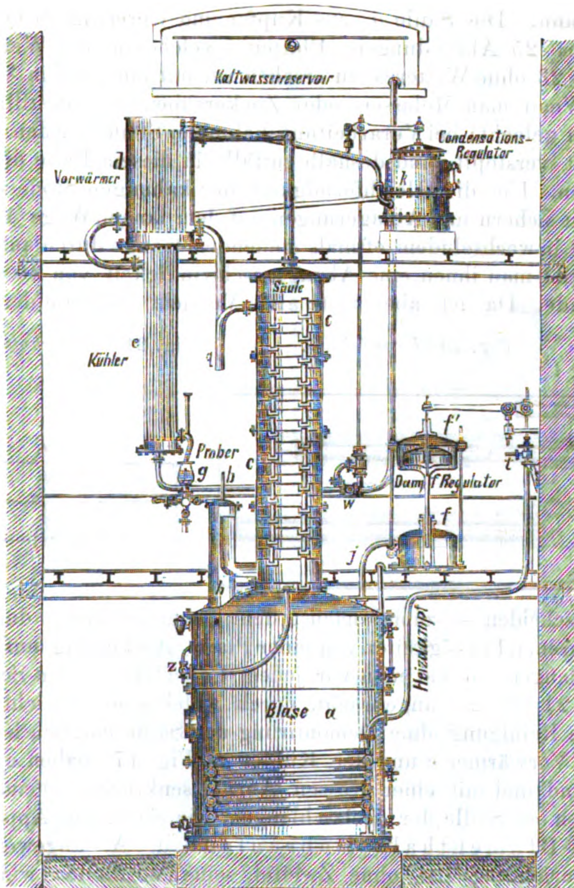
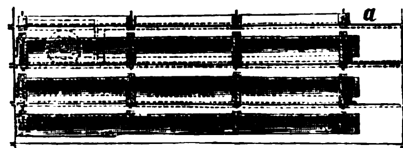


Fig. 19. ***Details zur Säule a (3—7).***



Längenschnitt.

Zwischenräume zwischen den Kesselröhren, durch welche der Wein fliesst, dessen freie Circulation zum Fusse der Säule durch ein Verbindungsrohr 1 vermittelt wird, das unter dem weiten, zur Ableitung der letzten alkoholischen Dämpfe dienenden Rohre 2 gelegen ist. Handelt es sich um kahmige Weine, so wird der Heizdampf in die guss-

eiserne Abtheilung eingelassen, welche das Fundament der Säule bildet, wobei das Condensationswasser leicht abzuscheiden ist. Ist der Kahm erschöpft, so gelangt er von der untersten Platte der Säule in einen benachbarten Heber *e*, aus welchem er durch Druck nach aussen geschafft werden kann. Die Säule *a*, aus Kupfer und viereckig im Querschnitt, besteht aus 25 Abtheilungen (Platten), welche in der Weise, wie in Fig. 19 bis 23 ohne Weiteres zu ersehen ist, mit einander in Verbindung stehen. Wenn man Melassen- oder Zuckerrübenweine destillirt, so sind die Platten gelocht; bei Verarbeitung kahmiger Stoffe würden die Löcher aber sofort verstopft, und deshalb entfällt in diesem Falle die Lochung der Platten. Um die Gleichförmigkeit der kahmigen Stoffe so viel wie möglich zu sichern und Ablagerungen auf dem langen Wege (125 Meter), welche sie in wechselndem, oftmals stauendem Gange durchlaufen, zu verhindern, gibt man ihnen eine Abzugsgeschwindigkeit von 35 Centim. in der Sekunde. Da sich aber trotz aller Vorsicht zeitweise dennoch feste

Fig. 20 (*Draufsicht*).

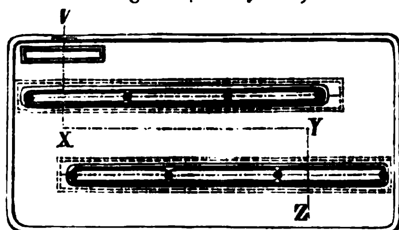
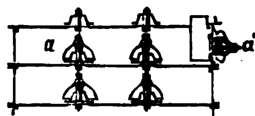


Fig. 21 (*Querschnitt V—Z*).



Stoffe ausscheiden — zumal nächst den Ueberfallröhren, durch welche die vergohrenen Flüssigkeiten von einer Platte (Abtheilung) auf die nächst untere gelangen, so hat man vor jedem Ueberfallrohr ein Schauloch *a'* (Fig. 17, 21 und 23) angebracht, durch welches die Besichtigung und eventuelle Reinigung ohne Demontirung der Säule möglich ist.

Der Vorwärmer *c* und der Kühler *d* (Fig. 17) haben cylindrische Gestalt und sind mit einer grossen Anzahl senkrecht stehender Röhren durchzogen an Stelle der Heizschlangen, wie sie in den Apparaten von Cellier-Blumenthal, Dubrunfaut u. A. angewendet sind. Diese Einrichtung hat ohne Zweifel seine Vortheile, weil die Abkühlungsfläche grösser sein kann und die geraden Röhren leicht mittels einer Bürste (an einer langen Stange) zu reinigen sind; aber sie sichert doch nicht eine so methodische und wohlfeile Abkühlung wie die Schlangenapparate, weil die an der obern Seite in den Apparat eintretenden Dämpfe sich nicht gleichmässig um alle Röhren ausbreiten können, in Folge dessen die Condensation in den verschiedenen Zonen ungleich und unvollkommen wird. Um diesem Uebelstande abzuhelfen, hat Savalle bei seinen Kühlern horizontale Scheiben eingeschaltet und dadurch eine gleichmässigere Ausbreitung des Dampfes in allen Theilen der Röhrenmasse gesichert. Der Vorwärmer für Verarbeitung von Korn zeichnet sich hauptsächlich durch seine Speisung aus; die

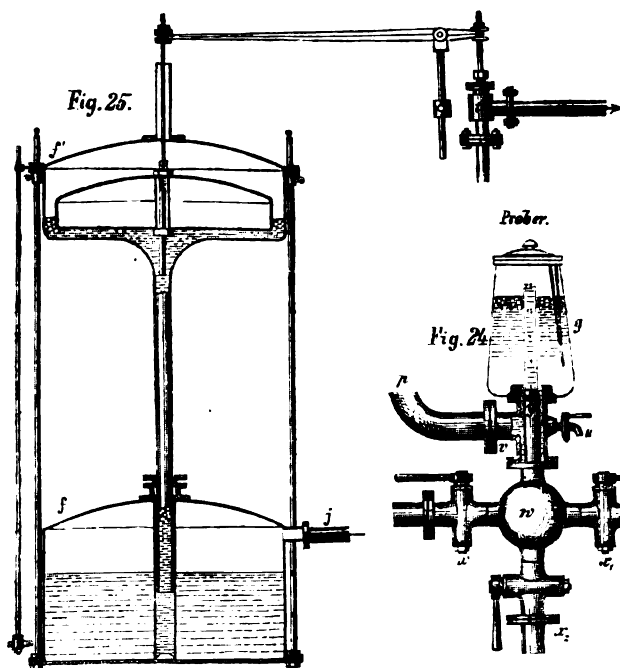
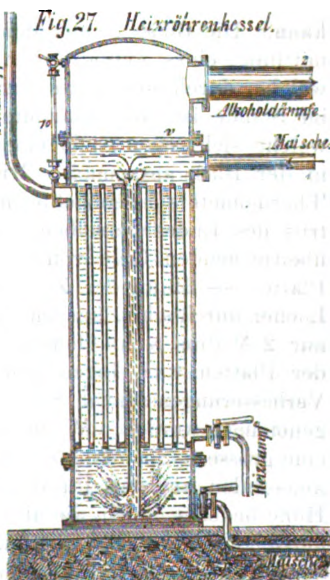
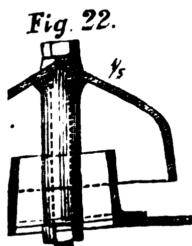
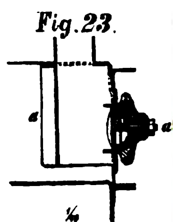

Fig. 25.
f'
f
j
Prober.
Fig. 24.
g
p
v'
u
w
x'
x₁
x₂

Fig. 26.


Fig. 27. Heizröhrenkessel.
Heizdampf
Alkoholdämpfe.
Maische.
Heizdampf


Fig. 22.
1/5


Fig. 23.
a
a'

vergohrene Masse wird mittelst einer Pumpe durch die Leitung *m* (Fig. 17) unten in den Vorwärmer gedrückt und ihre Menge durch einen stellbaren Hahn *u* regulirt, welcher den Ueberschuss in das Speisereservoir zurückführt. Die Masse erhebt sich in den Röhren des Vorwärmers und stürzt in gleichmässigem Strom herunter durch das achsial angelegte Abfallrohr *q*. — Zwei Schaumfänger *b* dienen zur Rückleitung von Schaum und andern von den Dämpfen mitgerissenen Stoffen durch das Rohr *r* in die Säule *a*; sie fördern auch noch die Condensation durch die Differenz der Querschnitte der hier mündenden Röhren. Der selbstthätige Druckregulator *ff'* (Fig. 17, 25 und 26) hat den Zweck, Druck und Temperatur sowie Circulationsgeschwindigkeit der Flüssigkeiten innerhalb der Grenzen zu halten, welche der Entbindung des Alkohols am günstigsten sind; derselbe wirkt auf das Dampfventil *t* mittels eines Schwimmers ein, dessen Stand von dem Druck im Apparate abhängig ist; deshalb steht die untere, mit Wasser gefüllte Abtheilung *f* des Regulators mit der Säule *a* durch die Röhre *j* in Communication, und jede Druckschwankung bedingt daher einen veränderten Stand des Wasserspiegels in der obern Regulatorabtheilung *f'* beziehentlich des Schwimmers und des Dampfventils *t*.

B) Der Savalle'sche Rectificationsapparat (Fig. 18) erscheint in seiner heutigen Einrichtung als die vollendetste aller bekannten Construktionen. Die Blase *a*, welche die zu einer Operation nöthige Luttermasse aufnimmt, ist cylindrisch und mit einer Schlange zur Heizung mittels Wasserdampf versehen; sie fasst bis zu 730 Hektol., so dass man binnen 24 Stunden etwa 205 Hektol. feinen Alkohol erzeugen kann. Die Blase communicirt mit dem Fusse der Säule *c* unter Vermittlung eines cylindrischen (ungefähr 1 Meter hohen) Behälters *h*, welcher durch eine verticale Scheidewand der Höhe nach abgetheilt und im Stande ist, die gesammte Flüssigkeit aus der Säule aufzunehmen, welche sich gegen Ende einer Operation beim Nachlassen des Druckes in der Blase ansammelt. Mit Hilfe eines am Behälter *h* angebrachten Thermometers *b* beobachtet man den Gang der Operation und den Eintritt des Endes derselben, wo man die abgeschiedenen schweren und übelriechenden Oele von den Platten der Säule abziehen muss. Diese Platten — 32 an der Zahl — sind mit einer Anzahl 4 Millim. weiter Löcher durchbohrt, ausgenommen die unterste Platte, von welcher eine nur 2 Millim. weite Oeffnung zum Abzugsrohr *z* führt. Die Lochung der Platten war Gegenstand eines ernsten Studiums, und wesentliche Verbesserungen sind in Folge dessen neuerdings in dieser Richtung vorgenommen worden. Wenn die von der Blase aufsteigenden Dämpfe eine grössere Spannung erreicht haben, als der Druckhöhe der Flüssigkeitssäulen auf den Platten entspricht, so bleiben letztere in normaler Höhe bedeckt, indem die alkoholischen Dämpfe durch die Plattenlöcher aufsteigen, die Flüssigkeiten aber nur durch die Ueberfallrohre aus einer Abtheilung in die nächst untere ablaufen können. Bei diesem „Durchseihen" scheiden sich die alkoholischen Dämpfe in wirksamster

Weise aus. — Ein anderer Vortheil dieser Einrichtung besteht darin, dass sie gestattet, am Ende jeder Operation die eigentlichen Oele und höheren Homologen des Alkohols, welche einen schlechten Geschmack besitzen, rasch von den Platten abzuziehen; diese Produkte fliessen beim Nachlassen des Druckes nach und nach durch die Plattenlöcher abwärts und werden aus der letzten Abtheilung durch das mit einem Dreiweghahn versehene Abzugsröhrchen *z* aus der Säule entfernt. Während der Destillation können die mehr oder weniger erschöpften Flüssigkeiten wieder nach der Blase *a* zurückgebracht werden; nach Beendigung derselben aber, gewöhnlich bei 102° Thermometerstand, stellt man den Dreiweghahn um und sperrt den Heizdampf nach der Schlange der Blase ab; die letzten Flüssigkeiten laufen alsdann durch das Röhrchen *z* in den Behälter für schlecht schmeckende Oele ab. Beim Rectificiren ist die Regelmässigkeit der Alkoholproduktion von grossem Einfluss, sowohl in Rücksicht auf die Qualität des Produktes als wegen der Brennstoffersparniss. Die Erfahrung hat gezeigt, dass ungefähr $^2/_3$ aller in der Säule erzeugten geistigen Dämpfe im Vorwärmer *d* niedergeschlagen werden und von da in die Säule zurückkehren müssen; das übrige Drittel allein ist genügend rein, um sich im Kühler *e* zu condensiren und von da zum Prober *g* abzulaufen. Wenn aber in Folge allzu starker Heizung ein Ueberschuss von unreinen alkoholischen Dämpfen in den Vorwärmer *d* eintritt und hier nicht völlig niedergeschlagen werden kann, so geht ein Theil davon in den Kühler *e* und in den Prober *g* über. Umgekehrt stockt der Betrieb, und das Brennmaterial ist vergeudet, bei ungenügender Zuführung von Heizdampf, da die geistigen Dämpfe bereits im Vorwärmer vollkommen niedergeschlagen werden. Aus diesen Gründen findet sich hier ein Dampfregulator *f f'* wie früher und ausserdem ein Regulator *k* (Fig. 18) für das Condensationswasser, welcher nach gleichem Princip wie der erstgenannte eingerichtet ist und zur Regelung des ganzen Betriebes vortheilhaft beiträgt.

Es erübrigt nur noch auf den allen Savalle'schen Destillations- und Rectificationsapparaten beigegebenen Messprober *g* (Fig. 18, 19 und 24) hinzuweisen, dessen Einrichtung früher schon gebührend beleuchtet wurde; dieser Prober gestattet nicht allein über Geschmack und Grädigkeit des erzeugten Alkohols zu urtheilen, sondern er gibt auch noch die stündliche Produktion bei regelmässigem Betriebe an einer Scale genau an, ermöglicht also dadurch eine leichte Controle der Apparatführung. Seine Construktion gründet sich darauf, dass durch eine gegebene Oeffnung bei verschiedenem Druck genau bestimmbare Mengen Flüssigkeit ablaufen. Der aus dem Kühler *e* durch das Röhrchen *p* zukommende Alkohol tritt in das kupferne Rohrkreuzstück *v* (Fig. 8), benetzt den Probirhahn *u*, steigt in die Glasvase, in welcher ein Scalenrohr eingesteckt ist, und fliesst durch eine bestimmte Oeffnung *y* dieses Rohres nach dem Vertheilungsgefäss *w* herab, von wo aus der Abzug des Alkohols je nach seiner Qualität durch die Hähne x bis x_2 nach den betreffenden Behältern erfolgt; der Hahn x_2 führt

die letzten geringwerthigsten Produkte ab, liegt deshalb auch am tiefsten. Der Flüssigkeitsspiegel in der Vase wird bei ungestörtem Ablauf durch die Oeffnung *y* so hoch steigen, bis die erzielte Druckhöhe eine Abflussgeschwindigkeit entsprechend dem Alkoholzufluss erzeugt hat; der Standpunkt der Flüssigkeit in der Vase, welchen man an der Scale ablesen kann, wechselt daher mit den in der angenommenen Zeiteinheit (hier 1 Stunde) abfliessendem Volum. Für eine Produktion von 100 Kilo pro 1 Stunde hat diese Oeffnung beiläufig 15 Quadratmillim.; eine genaue Bestimmung derselben muss jedoch für die verschiedenen Destillations- und Rectificationsapparate durch Versuche an Ort und Stelle vorgenommen werden. Mit den Savalle'schen Apparaten ist man dahin gelangt, unter gleichzeitiger Ersparung an Brennmaterial, die feinsten Alkohole von 96 bis 97° und in erheblicher grösserer Menge wie sonst zu erzeugen. In dem Etablissement zu Maisons-Alfort zieht man aus 100 Kilo Korn 28 Liter Alkohol von bester Qualität. Mit einheimischen Melassen lässt sich der mittlere Ertrag eines 34grädigen Lutters auf 70 Proc. feinen, 22 Proc. mittlern und 6 Proc. geringen, nochmals zu verarbeitenden Alkohol nebst 2 Proc. Verlust anschlagen. Der Brennstoffaufwand ist mit etwa 40 Kilo auf 1 Hektoliter feinen Alkohol zu beziffern.

Frankreich producirt heute ungefähr 1½ Mill. Hektoliter Alkohol aus Wein, Zuckerrüben, Melassen und Korn; ½ Million davon wird aus Wein mit Hilfe der alten Säulensysteme von Cellier-Blumenthal und Derosne über direktem Feuer destillirt[1]); der Rest von 1 Mill. Hektoliter wird mit ältern und neuern Apparaten von Savalle erzeugt. Im Jahre 1875 zählte man in Frankreich 127 Brennereien mit 219 solchen Apparaten, welche eine Produktion von 7000 Hektoliter raffinirten Alkohol darstellen. Im übrigen Europa — zumal in Spanien und Italien für Weine, in Oesterreich, Deutschland, England, Belgien, Holland, Russland, Schweden u. a. für Zuckerrüben, Melassen und Korn — waren 156 Savalle'sche Apparate im Betriebe, ausserdem noch 31 in Aegypten, den nordamerikanischen Vereinsstaaten, in Chili, Brasilien u. s. w., im Ganzen 245 Brennereien mit 406 Savalle'schen Apparaten. (Der Berichterstatter bemerkt bei dieser Gelegenheit, dass die beschriebenen Apparate auch zur Reinigung von Methylalkohol oder Holzgeist, sowie zur fractionirten Destillation der Benzole bei der Fabrikation der Anilinfarben mit Erfolg angewendet sind; endlich hat Savalle auch ein kleines Modell der Säule für Laboratoriumsgebrauch ausgeführt, mit dessen Hilfe die Apparatführung in der Brennerei controlirt werden kann, und welches die kleinen, durch Mangel an Aufsicht

1) Wie der Berichterstatter Lamy hervorhebt, widerstehen die Branntweine — wie der Cognac — hartnäckig allen Verbesserungen, welche in deren Erzeugung versucht worden sind; sie wurden bald nach ihrer Einführung wieder verlassen, um zum alten System zurückzugreifen, dem einer zweimaligen einfachen Destillation, welche dem Produkte sein ganzes Essenzöl und damit seinen auserlesenen Geschmack belässt.

oder durch fehlerhafte Säulen bedingten Alkoholverluste zuverlässig anzeigt.)

Der continuirliche Brennapparat von Gebr. Siemens & Co. in Charlottenburg, der im vorigen Jahre[1]) bereits eingehend geschildert wurde, ist nun auch von Ed. Siegl[2]) und von M. Märcker[3]) beschrieben worden.

J. E. Christoph (in Niesky) erhielt ein D. R. P. (Nr. 4, 6. Juli 1877) für einen continuirlichen Maischdestillirapparat mit eigenthümlicher Maisch- und Spirituscolonne, neuem Maischregulator und neuem Schlemperegulator.

Fr. Anthon[4]) bespricht die Savalle'sche Methode der Bestimmung des Reinheitsgrades von Alkohol. Um den Grad der Reinheit des Alkohols zu bestimmen, hatte man im Grossen bis jetzt nur ein äusserst primitives Verfahren. Derselbe wurde zu diesem Behufe mit Wasser vorher verdünnt, dann gekostet und dessen Geruch untersucht. Da aber Geschmacks- und Geruchssinn bei verschiedenen Individuen nicht in gleicher Sensibilität vorhanden sind, so waren die Resultate der Untersuchung abweichend. Durch die einfache und wenig zeitraubende Methode von Savalle ist nun sowohl der Producent von Alkohol als auch der Consument in den Stand gesetzt, mit grösserer Genauigkeit als dies bisher der Fall war, die Menge der Verunreinigungen („Fusel") im Alkohol zu bestimmen. Ueberdies lässt sich mit dieser Methode auch noch die Raffination des Alkohols während des Betriebes controliren, indem man sich leicht überzeugen kann, ob die Raffinations-Apparate ein fuselfreies Produkt liefern. Was nun diese Methodė selbst anbelangt, so kommen bei derselben „Typen" (Standmuster von Alkohol) in Anwendung, welche von Savalle zusammengestellt wurden. Diese Typen, 15 an der Zahl, sind in folgender Weise zusammengestellt worden: Eine Type ist vollkommen reiner (fuselfreier) Alkohol; 10 Stück derselben bestehen aus Mischungen von reinem Alkohol mit „Verunreinigungen" (Fusel), und zwar von $^1/_{1000}$ bis $^1/_{100}$ des letzteren. Endlich enthalten die 4 letzten Typen reinen Alkohol mit 2 bis 5 Proc. Verunreinigungen. Ausserdem enthalten die erwähnten Typen einen Stoff beigemischt, welcher die Eigenschaft besitzt, dem Alkohol (je nach der Menge der vorhandenen Verunreinigungen) eine charakteristische Färbung zu ertheilen, so dass der Grad der Verunreinigungen durch die Nüance der Farbe ausgedrückt wird. Die im Alkohol enthaltenen flüchtigen Oele (Fuselöle) zeigen, wenn sie mit dem erwähnten Stoff zusammenkommen, eine röthliche Färbung des

---

1) Jahresbericht 1876 p. 869.

2) Ed. Siegl, Organ des Central-Vereins für Rübenzuckerindustrie in der Oesterreichisch-Ungar. Monarchie, redigirt von Otto Kohlrausch 1877 Febr. p. 78.

3) M. Märcker, Handbuch der Spiritusfabrikation 1877 p. 727.

4) Fr. Anthon, Organ des Central-Vereins für Rübenzuckerindustrie in der Oesterreichisch-Ungar. Monarchie, redigirt von Otto Kohlrausch 1877 Oktober p. 699.

Alkohols, während der eigentliche (reine) Alkohol eine grünliche Nüance dadurch erhält. Das Verhältniss der Verunreinigungen richtet sich also nach der Intensität der rothen Farbe. Bei Prüfung des Alkohols verfährt man nun in folgender Weise: Man bringt mittelst einer graduirten Röhre (A) eine bestimmte Menge des färbenden (nicht näher gekannten und geheim gehaltenen) Stoffes in ein Glasgefäss. Von dem zu untersuchenden Alkohol bringt man eine gleiche Menge in ein Tropfglas (B); dieses wird deshalb angewendet, um den Zulauf des zu untersuchenden Alkohols zu controliren und beliebig zu reguliren. Ist der ganze Inhalt von B der Lösung des färbenden Stoffes zugesetzt worden, so wird mittelst eines Glasstabes umgerührt, die Mischung in ein anderes Glasgefäss gebracht, welches genau die Dimensionen und den Inhalt der Typengefässe besitzt und nun die Farbe dieser Mischung mit jenen der Typen verglichen. Jene Type, deren Farbe der Mischung des untersuchten Alkohols gleichkommt, zeigt die Menge der Verunreinigungen (Fuselöl) des untersuchten Alkohols an. Um bei Untersuchungen von Alkoholen, welche nur geringe Mengen Verunreinigungen enthalten, auch richtige Resultate zu erhalten, ist es angezeigt, die Mischungen von Alkohol und dem färbenden Stoff einige Stunden vor der Beobachtung stehen zu lassen. —

A. Cossa[1]) prüft das Ebullioskop von Malligand[2]) bezüglich seiner Angaben mit denen eines Alkoholometers und der Destillationsproben und fand eine für technische Zwecke genügende Genauigkeit. Dennoch ist er der Ansicht, dass die Destillationsmethode dem Ebullioskope vorzuziehen sei. Bourdon[3]) (zu Olivet) nahm ein Patent in Frankreich auf ein Alkoholometer, das (wie das vom Patentträger nicht erwähnte Dilatometer von Silbermann)[4]) sich auf die verschiedene Ausdehnung von Wasser und Alkohol gründet. Delaunay[5]) liess sich in Frankreich ein Alkoholometer unter dem Namen Capillarvinometer (*Vinomètre capillaire)* patentiren, das sich auf die Capillarität, resp. auf dem Emporsteigen einer alkoholischen Flüssigkeit in einer mit Scala versehenen Capillarröhre gründet[6]). Berthelot[7]) bespricht (wie früher Riche und Bardy)[8]) das Auffinden von Methylalkohol im Alkohol.

G. Fleury[9]) hat gefunden, dass ein Gemenge aus 4 Raumtheilen Amylalkohol und einem Raumtheil mit Wasser gewaschenen Aethers einer Alkohol enthaltenden wässerigen Flüssigkeit den sämmtlichen

1) A. Cossa, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 177.
2) Jahresbericht 1875 p. 884.
3) Bourdon, Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVII Nr. 7 p. 336.
4) Vergl. Jahresbericht 1858 p. 371.
5) Delaunay, Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVIII Nr. 8 et 9 p. 424.
6) Vergl. Arthur's Alkoholometer, Jahresbericht 1858 p. 374.
7) Berthelot, Annal. de chim. et de phys. (5) IX p. 54.
8) Jahresbericht 1875 p. 883; 1876 p. 873.
9) G. Fleury, Compt. rend. LXXXIV p. 1168; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 1107; Bayer. Bierbrauer 1877 Nr. 17 p. 250.

Alkohol entzieht, und schlägt dieses Verhalten zu alkoholometrischen Zwecken vor. Beim Wein schüttelt man in einer graduirten Röhre 5—10 Cubikcentim. mit dem doppelten Volumen des Amylalkohols und nachdem man 3—4 Minuten absetzen liess, liest man die Volumenverringerung des Weines ab, um daraus an einer Tabelle den Alkoholgehalt zu ersehen. Beim Weingeist nimmt man gleiche Theile beider Flüssigkeiten. Wenn ein Weingeist mehr als 42 Proc. Alkohol enthält, so verdünnt man ihn auf das Doppelte oder Dreifache. Die Temperatur, bei welcher die Ablesung vorgenommen werden soll, ist 15° C.

Um Alkohol in einem flüssigen oder festen Gemisch zu erkennen, wendet Jacquemart[1]) Quecksilbernitrat an, welches bei Vorhandensein von Alkohol zu einer niedrigeren Oxydationsstufe reducirt wird, während Methylalkohol dadurch keine Veränderung erleidet. Man bringt in die zu prüfende Flüssigkeit etwas Quecksilbernitrat. Setzt man dann Ammoniak zu, so entsteht ein schwarzer Niederschlag, falls Aethylalkohol zugegen war. Ausserdem tritt diese Erscheinung nicht ein. (Nach einem Bericht von Cloëz ist Jacquemart's Verfahren bereits auf einer Anzahl Douanenbureaux in Frankreich eingeführt.) Ad. Claus[2]) fand, dass wenn man Spuren von Anthrachinon und Natriumamalgam mit absolutem Alkohol übergiesst, beim leichten Schütteln die Flüssigkeit sich prachtvoll grün färbt. Enthält der Alkohol dagegen noch Wasser, so tritt eine schön rothe Färbung ein. Es sei dies eine scharfe Reaktion, um Alkohol auf einen Wassergehalt zu prüfen. E. Davy[3]) empfahl Molybdänsäure als Reagens auf Alkohol. Es soll sofort oder nach wenigen Minuten die blaue Farbe zum Vorschein kommen, wenn Weingeist zugegen ist. Enthält die Flüssigkeit sehr viel Wasser, so muss man, um die Farbe hervorzurufen, die Lösung des Reagens etwas länger erwärmen, bevor man die zu prüfende Flüssigkeit hinzusetzt. Das Erwärmen darf nicht über 100° geschehen. Zur Darstellung des Reagens löst man 1 Theil Molybdänsäure in 10 Theilen concentrirter Schwefelsäure. Der Verf. bemerkt, dass dieselbe Reaktion auch die übrigen Alkohole der Fettreihe, wie auch Aethyläther und Aldehyd geben, wodurch der Werth der Reaktion allerdings etwas verringert wird; doch leiden auch die übrigen Prüfungsmethoden mehr oder weniger an diesem Uebelstande. H. Hager[4]) bemerkt in Bezug auf vorstehende Notiz, dass das daselbst empfohlene Reagens nichts Anderes als eine concentrirte Form des länger als 10 Jahre bekannten Fröhde'schen Reagens ist, welches

---

1) Jacquemart, Bullet. de la société d'encouragement 1877 Juillet p. 344.

2) Ad. Claus, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 927.

3) E. Davy, Pharm. Journ. and Transact. 1876 Nr. 15; Polyt. Notizbl. 1877 Nr. 32 p. 188; Chem. Centralbl. 1877 p. 393.

4) H. Hager, Pharm. Centralhalle 1877 XVIII p. 153; Chem. Centralbl. 1877 p. 393.

zuerst als Morphinreagens und dann vielfach auf andere organische Substanzen angewendet, aber nirgends als ein specifisches Reagens befunden wurde. Er erwähnt ferner, dass ihm die Reaktion auf Weingeist nicht gelungen ist.

F. Strohmer[1]) untersuchte auf Veranlassung von O. Kohlrausch Fuselöl aus einer mährischen Spiritusbrennerei, von Kartoffel- und Melassenmaischen abstammend. Es zeigte sich, dass neben Amyl- und Aethylalkohol als Hauptbestandtheil Propylalkohol vorhanden war. H. Briem[2]) empfiehlt das Fuselöl der Rübenmelassebrennereien, von denen die *eine* Sorte aus Aethylalkohol, Hydrat von Propylalkohol, Propylalkohol und Farbstoffen, die *andere* aus Propylalkohol, Butylalkohol, Pseudoamylalkohol und Amylalkohol bestand, als ausgezeichnetes Material zur Gaserzeugung (siehe *Gasbeleuchtung*).

Literatur.

1) Handbuch der Spiritusfabrikation. Von Max Märcker, Vorsteher der Versuchsstation u. a. o. Prof. an der Universität Halle a/S. Mit 191 Holzschnitten und 16 Tafeln. Berlin 1877. Wiegandt, Hempel und Parey.

Eine der hervorragendsten Erscheinungen auf dem Literaturgebiete der Gährungsgewerbe, die unsrerseits auf das Wärmste empfohlen sei. Der Verf., durch seine langjährigen (unter Mitwirkung von Delbrück ausgeführten) Untersuchungen über Spiritusfabrikation rühmlichst bekannt, gibt in seinem Buche eine Darlegung der Eigenschaften und Umsetzungen der in der Brennerei vorkommenden organischen Verbindungen, der Materialien der Spiritusbereitung, der Methoden der Untersuchung von Materialien und Produkten, der Verarbeitung der Rohstoffe (mit besonderer Berücksichtigung des Verfahrens von Hollefreund, Bohm, Henze und Ellenberger), der Malzbereitung, des Chemismus des Verzuckerungsprocesses, der Gährungserscheinungen, der Praxis der Gährung, der Ertragsberechnung, der Gewinnung des Alkohols durch Destillation und Rectification, der Schlempe als Futtermaterial etc. Die Ausstattung ist eine vorzügliche, dem eminenten Werthe des Buches durchaus entsprechende.

2) Wegweiser in der Branntweinbrennerei. Von K. Stammer. Braunschweig, 1876. Fr. Vieweg u. Sohn.

Das vorliegende Werk ist eine Umarbeitung des in Fachkreisen bekannten und geschätzten, zuerst im Jahre 1857 erschienenen Buches „Der rationelle Brennereibetrieb“ von Ed. Schubert und zugleich die 4. Auflage desselben. Es zeigt gegen die vorhergehende Auflage vielfache Abänderungen, und das günstige Urtheil, welches allseitig über Stammer's im Jahre 1875 ebenfalls in Vieweg's Verlag erschienenes, „Die Branntweinbrennerei und deren

---

1) F. Strohmer, Organ des Central-Vereins für Rübenzuckerindustrie in der Oesterreichisch-Ungar. Monarchie, redigirt von Otto Kohlrausch 1877 März p. 71.

2) H. Briem, Organ des Central-Vereins für Rübenzuckerindustrie in der Oesterreichisch-Ungar. Monarchie, redigirt von Otto Kohlrausch 1877 März p. 180.

Nebenzweige“ (vergl. Jahresbericht 1875 p. 886) ausgesprochen worden ist, lässt es fast als selbstverständlich erscheinen, dass auch das vorliegende kleinere Werk über denselben Gegenstand mit vollster Beherrschung des Stoffes bearbeitet ist, und dass namentlich auch bei der Auswahl des Aufzunehmenden das Wichtigere von dem minder Wichtigen treffend unterschieden ist. Die äussere Ausstattung ist eine sehr gute, 56 Abbildungen, in Holzschnitt vorzüglich ausgeführt, stellen die Einrichtung der wichtigsten Apparate der Brauerei in klarer Weise dar; es liegt also aller Grund vor anzunehmen, dass die neue Auflage eben so viel Anerkennung finde, wie ihre drei Vorgängerinnen.

3) K. Stammer's Brennerei-Kalender 1878 (Erster Jahrgang). Berlin, 1877. Wiegandt, Hempel und Parey.

Der vorliegende Brennereikalender ist eine handliche Zusammenstellung der seitens der Leiter von Branntweinbrennereien und Spiritusfabriken beim täglichen Betriebe häufig zu Rathe zu ziehenden Tabellen und Uebersichten, wie sie fast alle Gewerbe besitzen. Diesen Tabellen geht ein Schreibkalender mit einer halben Seite weiss Papier für jeden Tag voraus; das Ganze bildet ein bequemes, haltbares Taschenbuch, dessen Inhalt in folgende Abtheilungen zerfällt: Drei Arbeits-Uebersichten (36 Seiten). Dann: 1) Thermometer- und Dampfverhältnisse; 2) Tafeln zur Kartoffelprüfung (worunter die neuen von Holdefleiss); 3) Ermittelung der Dichtigkeiten; 4) Eigenschaften des Alkohols; 5) Alkoholometrie; 6) Attenuations-Bestimmungen und 7) Verschiedenes. Aus letzter Abtheilung heben wir hervor: Allgemeine Regeln für den Betrieb der Dampfkessel; vollständige Vorschriften über die Erhebung der Brennereisteuer und Jahresbericht (Allgemeines, Gewerbliches und Statistisches). Dass die Tabellen, namentlich die saccharometrischen und alkoholometrischen, in grösster Vollständigkeit aufgenommen werden konnten, hat der auf dem Gebiete literarisch und praktisch seit vielen Jahren thätige und erfahrene Herausgeber dadurch ermöglicht, dass er viele derselben durch Weglassung von in der Brennereipraxis niemals nothwendigen Theilen, auf ein kleineres Maass gebracht hat. An Raum und Uebersichtlichkeit für den besonderen Zweck wurde dadurch viel gewonnen, an Genauigkeit und Brauchbarkeit nichts eingebüsst.

4) Die Branntweinbrennerei nach praktischen Erfahrungen wissenschaftlich erläutert. Mit besonderer Berücksichtigung der Mittel, den grösstmöglichsten Spiritus-Ertrag regelmässig zu erzielen. Ein Lehr- und Hilfsbuch für Brenner und Brennereibesitzer von A. Körte. Dritte verbesserte Auflage. Mit 4 in den Text gedruckten Holzschnitten. Breslau, J. M. Korn's Verlag (Max Müller) 1876.

5) P. Duplais, Traité de la fabrication des liqueurs et de la Destillation des alcohols. 4. édition. Paris 1877.

6) D. Savalle, Appareils et procédés nouveaux de destillation, Paris 1876. G. Masson.

7) Die englische Sprit-Industrie und der Sprit auf dem englischen Markte. Ein Beitrag zur Lösung der deutschen Spiritusfrage von Heinrich Bartling in London. 1876.

Die für den deutschen Spiritushandel wichtige Schrift ist ausführlich besprochen im Organ des Central-Vereins für Rübenzuckerindustrie in der Oesterreich-Ungarischen Monarchie 1877 Februar p. 121—130 und in Neue Zeitschrift für deutsche Spiritusfabrikation 1877 Nr. 4.

8) Neue Zeitschrift für deutsche Spiritusfabrikation. Organ des Vereines der Spiritusfabrikanten in Deutschland und der Versuchsstation desselben. Herausgegeben von Udo Schwarzwäller. 11. Jahrgang 1877. Leipzig. Klinkhardt.

E. *Essigbereitung (incl. Holzessig und Holzgeist).*

J. Scoffren und R. J. Atcherley[1]) stellen (nach einem engl. Patente) Essigsäure durch Einleiten von schwefliger Säure in Bleiacetatlösung dar; Bleisulfit fällt nieder und Essigsäure bleibt in Lösung.

A. Lalieu[2]) (Apotheker zu Saint Hubert) empfiehlt eine Methode der Bestimmung der Stärke des Essigs, welche darauf zurückkommt, dass man die Menge der Kohlensäure misst, welche 20 Grm. des zu prüfenden Essigs aus im Ueberschusse angewandtem käuflichen Kaliumbicarbonat zu entwickeln im Stande sind. Der Verf. beschreibt seine Methode und die dabei angewendeten einfachen Apparate. Das Verfahren scheint aller Beachtung werth zu sein. H. Vohl[3]) ermittelt den Werth des Speiseessigs und des Essigsprits durch Wägung der durch die freie Säure aus Natriumcarbonat ausgetriebenen Kohlensäure vermittelst eines Apparates, der in unserer Quelle beschrieben und abgebildet ist. Essigsprit von

W. Kirsten und Comp. in Düsseldorf ergab	7,7	Proc.	CO_2
	10,4	„	$C_2H_4O_2$
Oelbermann in Mülheim a/Rh. „	8,19	„	CO_2
	11,17	„	$C_2H_4O_2$
Lindenmeyer in Heilbronn „	8,81	„	CO_2
	12,02	„	$C_2H_4O_2$

C. Jehn[4]) bestimmt die Essigsäure in derselben Weise wie Lalieu, nur wendet er Natriumbicarbonat an.

O. Hehner[5]) bespricht den Nachweis und die quantitative Bestimmung freier Schwefelsäure und Salzsäure im Essig[6]).

H. B. Heil[7]) berichtet über einige Produkte der Destillation des Holzes bei niedriger Temperatur. Verf. hat ein röthlich gelbes Oel untersucht, welches sich in einer Holzessigfabrik bei der Rectification des Rohproduktes abgeschieden hatte. Dasselbe wurde

---

1) J. Scoffren und R. J. Atcherley, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 416; Dingl. Journ. CCXXV p. 218.

2) A. Lalieu, Journ. de médecine, de chirurgie et de pharmacologie Bruxelles, 1877.

3) H. Vohl, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 1807.

4) C. Jehn, Arch. der Pharm. (3) 10 p. 414; Chem. Centralbl. 1877 p. 479.

5) O. Hehner, Pharm. Journ. and Transact. 1876 p. 391; Arch. der Pharm. 1877 VII Nr. 5 p. 399.

6) Vergl. Jahresbericht 1876 p. 877.

7) H. B. Heil, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 936; Dingl. Journ. CCXXVI p. 211; Chem. Centralbl. 1877 p. 453.

fractionirt, wobei die Hauptmenge zwischen 160—170° überging. Aus dieser wurde durch wiederholtes Fractioniren eine bei 162° siedende Flüssigkeit erhalten, welche leicht als Furfurol erkannt wurde. Das Auftreten von Furfurol unter den Produkten der Destillation des Holzes ist nicht neu, da Völkel es bereits im rohen Holzessig nachgewiesen hat. Aus dem niedrig siedenden Antheile des rohen Oeles wurde durch Schütteln mit Natronlauge ein gelber krystallinischer Körper erhalten, welcher bei 162° schmilzt, in Kalilauge unlöslich ist, in concentrirter Schwefelsäure mit prächtig purpurner, in concentrirter Salzsäure mit purpurrother, in Eisessig mit gelber Farbe sich löst, von reducirenden Mitteln nicht verändert wird und diesem Verhalten nach vielleicht das von Scanlan entdeckte, von Apjohn und Gregory näher untersuchte Pyroxanthin[1]) ist. Letniy[2]) theilt mit, dass der durch Destillation von Holz erhaltene Theer (und der Rückstand von der Destillation des Petroleums bei der Gasbereitung) die nämlichen Bestandtheile enthalten wie der Kohlentheer, nämlich aromatische Kohlenwasserstoffe, Phenole, Anthracen etc. Alb. Atterberg[3]) untersuchte die Terpene des schwedischen Holztheers aus *Pinus sylvestris*. Aus dem durch trockne Destillation von kienigem Fichtenholze in Schweden erhaltenen Theeröle ist bis jetzt nur ein Bestandtheil, das Reten (durch die Arbeiten von Fritzsche, Wahlforss und Ekstrand) näher bekannt. Der Verf. hat daraus u. A. ein Terpen von dem Siedepunkt 156,5—157,5° dargestellt, welches als Australen erkannt wurde und mit dem Terebenten von Berthelot und Riban übereinstimmt. Ein zweites Terpen vom Siedepunkt 173—175° ist mit keinem anderen der bis jetzt bekannten Terpene identisch und von dem Verf. Sylvestren genannt worden. Es ist eine wasserhelle Flüssigkeit von charakteristischem Geruche, der demjenigen des frischen Fichtenholzes sehr ähnlich ist. Von beiden Terpenen wurden verschiedene Chlorhydrate dargestellt.

G. Krämer und M. Grodzki[4]) haben ihre vor drei Jahren[5]) begonnenen Studien über den rohen Holzgeist fortgesetzt. Mit dem Nachweis höherer Fettsäuren ist das Vorkommen der dem Aceton homologen Ketone angedeutet. Das Anfangsglied der Ketone, der Aldehyd, der sein Vorkommen der Einwirkung der Ameisensäure auf Essigsäure verdankt, findet sich nur in geringer Menge, doch bildet es einen constanten Bestandtheil des Holzgeistes. In grösserer Menge findet sich das nächstfolgende homologe Methyläthylketon, das aus der Propionsäure entstanden ist. Die höheren Ketone finden sich neben

1) Vergl. Annal. der Chemie und Pharm. XXI p. 143.
2) Letniy, Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVII Nr. 12 p. 554.
3) Alb. Atterberg, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 1202; Dingl. Journ. CCXXV p. 616.
4) G. Krämer und M. Grodzki, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1876 p. 1920; Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVIII Nr. 6 et 7 p. 262.
5) Jahresbericht 1874 p. 796.

dem Allylalkohol in dem eigenthümlich riechenden Oele, welches bei der Destillation als zuletzt übergehender Bestandtheil des Holzgeistes abgeschieden werden kann. In den hochsiedenden Oelen, aus denen Cahours[1]) schon durch fractionirte Destillation Toluol, Xylol und Cumol abspaltete, fanden die Verff. noch Cymol. Nach ihrer Meinung sind die untersuchten Körper Condensationsprodukte der Ketone. Die Verff. beabsichtigen ihre Arbeit fortzusetzen.

G. Krämer und M. Grodzky[2]) führten Untersuchungen aus über die Bestimmung von Methylalkohol zu Farbzwecken. Nach den früheren Untersuchungen[3]) gaben 5 Cubikcentim. Methylalkohol nicht 7,8 Cubikcentim. Jodmethyl, wie es die Theorie verlangt, sondern nur 7,2 Cubikcentim. Die Vermuthung, dass dieser Verlust theilweise durch Bildung von Methylphosphorsäure verursacht werde, hat sich nach neueren Versuchen der Verff. nicht bestätigt. Reiner Methylalkohol, aus Methylformiat hergestellt und über gebrannten Kalk, dann über metallisches Natrium rectificirt, gab jetzt 7,45 Cubikcentim. Jodmethyl; die noch 0,35 Cubikcentim. betragende Differenz mit der berechneten Zahl 7,8 ist auf Spuren sich bildenden Methylphosphins und dem Angefülltbleiben des Apparates mit Jodmethyldampf zu schieben. Die früher gefundene niedrigere Zahl (7,2) erklärt sich, wie weitere Versuche zeigten, aus geringen Beimengungen des damals angewendeten Alkohols und einem kleinen Wassergehalte desselben, obwohl er durch Aetzbaryt getrocknet war. Zur Aufklärung der Wirksamkeit des Aetzbaryts gegenüber der des Natriums haben die Verff. vergleichende Versuche angestellt. 200 Grm. Methylalkohol von 98 Proc. Tralles gaben nach dem Trocknen mit 4 Grm. Natrium 7,38 Cubikcentim. Jodmethyl, von Neuem mit 3 Grm. Natrium behandelt, 7,45 Cubikcentim. Dieselbe Menge desselben Alkohols musste nach einander mit 40, 30, 20 und nochmals 20 Grm. Aetzbaryt getrocknet werden, um endlich die Zahl 7,45 zu ergeben. Das Trocknen von Alkoholen mittels Natrium ist also entschieden als zuverlässiger dem mittels Aetzbaryt vorzuziehen. Leider hat sich gezeigt, dass diese Bestimmung als Jodmethyl nicht in allen Fällen maassgebend ist für die Güte des Methylalkohols, wovon sich die Methylanilinfabrikanten oft zu ihrem Schaden überzeugen müssen. Es sind demnach im Holzgeist Körper vorhanden, die zwar Jodmethyl geben, aber nicht methylirend auf das Anilin wirken. Es hat sich nun gezeigt, dass 5 Cubikcentim. Methylacetal, eines Bestandtheiles des rohen Holzgeistes vom Siedepunkt 63,2 bis 64,8°, der Jodprobe unterworfen, 5,3 Cubikcentim. Jodmethyl geben — eine Zahl, welche dafür spricht, dass nur die beiden Methylgruppen als Jodmethyl abgespalten werden, nicht aber der Alde-

1) Annal. der Chemie und Pharm. LXXVI p. 286.

2) G. Krämer und M. Grodzki, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1876 p. 1920; Dingl. Journ. CCXXV p. 311; Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVIII Nr. 6 et 7 p. 261.

3) Jahresbericht 1874 p. 796.

hyd zu Alkohol reducirt und auch dieser in Jodäthyl übergeführt wird. Mit dieser Annahme würden sich aus 5 Cubikcentim. 5,8 Cubikcentim. Jodmethyl berechnen — eine mit dem Ergebniss der Analyse befriedigende Uebereinstimmung. Da ein sehr geringer Bruchtheil des erhaltenen Jodmethyls etwas höher siedet, so ist eine partielle Reduktion des Aldehyds nicht ausgeschlossen. Bei Benutzung der technischen Prüfungsmethode des Methylalkohols ist also sehr auf diesen Umstand Rücksicht zu nehmen. Beispielsweise würde ein Gemisch von 10 Proc. Methylacetal und 90 Proc. Methylalkohol unter Zugrundelegung der gefundenen Werthe $(5{,}3 \times 10 + 7{,}45 \times 90) : 100 = 7{,}23$ Cubikcentim. Jodmethyl ergeben, welche Zahl nach der Berechnungsmethode $7{,}23 : 7{,}45 = 97{,}1$ Proc. Methylalkohol entgegen dem thatsächlichen Verhältniss anzeigen würde. Ein Gemisch gleicher Volume Methylalkohol und Methylacetal gab in gleicher Weise 6,2 Cubikcentim. Jodmethyl, anstatt der berechneten 6,3 Cubikcentim., was wiederum $6{,}2 : 7{,}45 = 83{,}2$ und nicht $400 : 425 = 48{,}4$ Proc. entspricht. Die Bestimmung des Volumgewichtes zur Prüfung des Holzgeistes auf Methylalkohol hat zu keinem befriedigenden Resultat geführt. —

Gemüse.

Pasteur[1]) fand bei der Untersuchung von 14 in Paris gekauften Büchsen von conservirten Erbsen 10 davon kupferhaltig. Die Fabrikanten dieser Conserven können nur durch Zusatz von Kupfersalzen den Erbsen ihre grüne Farbe erhalten. Pasteur ist nun der Meinung, nicht dass man die Anwendung der Kupfersalze durchaus verböte, sondern den Fabrikanten und den Verkäufern vorschriebe, ihre Büchsen mit der Etikette: „*Conserves de petits pois verdis par les sels de cuivre*“ zu versehen. Pasteur's Beobachtung hat auch bei den englischen Chemikern die Veranlassung gegeben, sich über den Kupfergehalt der in England zum Verkauf kommenden conservirten grünen Gemüse auszusprechen. In einigen Proben fand sich Kupfer, in anderen nicht. An den Arbeiten betheiligten sich Knox[2]), A. Dupré[3]), J. Muter[4]) und Charles H. Piesse[5]). H. Meidinger[6]) spricht sich ebenfalls über die Anwendung der Kupfersalze zu den vorstehend erwähnten Zwecken aus. Ist der Kupfervitriol auch gerade nicht unter die starken Gifte zu rechnen wie Blei- und Arsenverbindungen, so kann er doch in nicht sehr grossen Dosen heftige Störungen im Organismus

1) Pasteur, Compt. rend. LXXXIV p. 293; Monit. scientif. 1877 Nr. 423 p. 325.
2) The Analyst 1877 Nr. 11 p. 183; 12 p. 203.
3) The Analyst 1877 Nr. 13 p. 1.
4) The Analyst 1877 Nr. 13 p. 4.
5) The Analyst 1877 Nr. 14 p. 27.
6) H. Meidinger, Bad. Gewerbezeit. 1877 p. 189; Polyt. Notizbl. 1877 Nr. 32 p. 133; Chem. Centralbl. 1877 p. 432.

hervorrufen. Und wer bürgt dafür, dass der Zusatz dieses Salzes zu den Gemüsen, selbst wenn er für gewöhnlich zu gering ist, um nachtheilige Wirkungen zu veranlassen, nicht gelegentlich bis zu einem gefährlichen Grade überschritten wird. Der Verf. hat selbst die Erfahrung gemacht, dass er nach dem Genusse von eingemachten Erbsen Abends vom heftigsten Erbrechen und Durchfall in der Nacht befallen wurde, nebst sich den folgenden Tag über fortsetzender ungemeiner Hinfälligkeit des Körpers; Uebel, die ihm sonst ganz fremd sind. Erst von Bekannten wurde er auf die Erbsen, als wahrscheinliche Ursache der Verdauungsstörung aufmerksam gemacht, da man dieselben der schönen Farbe halber in Kupfergefässen koche und ähnliche Zufälle nach deren Genuss schon beobachtet habe. Dass Kupfer in der Form des Vitrioles den Erbsen absichtlich zugesetzt werde, war jedoch, wie es scheint, bis dahin unbekannt, um so mehr wird man bei dem Genusse derselben, namentlich wenn sie eine auffallend grüne Farbe zeigen, Vorsicht anzuwenden haben.

Um conservirtem Gemüse (Bohnen, Erbsen etc.) ohne Zusatz von Kupfersalz die grüne Farbe zu erhalten, taucht Guillemare[1]) dieselben vor dem Garkochen in den Blechbüchsen in siedendes Wasser, dem ein Chlorophyllack zugesetzt ist. Dieser Lack wird durch Behandeln grüner Pflanzentheile (Spinat oder Leguminosenblätter) mit Natronlauge, Fällen mit Alaun und Lösen des ausgewaschenen Niederschlags in alkalischen Phosphaten bereitet.

Tabak.

Die Redaktion der *Deutschen Industriezeitung*[2]) theilte aus dem Jahresbericht der Leipziger Handelskammer pro 1876 mit, dass auch in dem Bezirk dieser Kammer Versuche gemacht worden seien, das Deckblatt von Cigarren zu färben oder auch die fertigen Cigarren anzustreichen, dass diese Versuche aber sehr wenig befriedigend ausgefallen seien. Von F. W. Haase, Cigarrenfabrikant in Bremen, geht nun der nämlichen Redaktion eine Brochüre zu: „Anzeige und Warnung, künstlich gefärbte Cigarren betreffend," wonach das künstliche Färben von Cigarren in der letzten Zeit fast täglich an Bedeutung und Ausdehnung zunehmen soll. Es sei eine feststehende Thatsache, dass der grössere Theil des rauchenden Publikums kräftige, also dunkelfarbige Cigarren den leichten, hellen vorzieht. Aus einer im Geschäfte des Hrn. Haase hierüber geführten Statistik ergibt sich, dass 76 Proc. der Käufer dunkele Farben und nur 24 Proc. hellere Farben vorschreiben. Es ist ferner eine bekannte Thatsache, dass die meisten Raucher eine Cigarre von

1) Guillemare, Compt. rend. LXXXIV p. 685, 983; Dingl. Journ. CCXXV p. 98; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 238.

2) Deutsche Industriezeit. 1877 p. 318; Industrie-Blätter 1877 Nr. 37 p. 334.

gleichmässig bräunlicher Farbe einer ungleichfarbigen, rothen, fahlen oder fleckigen Cigarre vorziehen. Dem gegenüber neige sich jedoch die Farbe aller Rohtabake wohl eher zum Hellen als zum Dunkeln, und die verschiedenen Misseruten der letzten Jahre haben ausserdem viel schlechtfarbige Tabake geliefert. Unter diesen Umständen, bei der grösseren Nachfrage nach schönfarbigen und dunkelen Decktabaken und bei der geringeren Zufuhr davon, habe sich allmälig ein grösseres Lager heller Tabake und solcher von schlechter Farbe gebildet. Helle und besonders schlechtfarbige Waare sei daher vielerorten sehr bequem und billig zu haben, und es war bisher nur die Frage, wie diese sogenannten Lagerhüter am besten für gute Waare und zu guten Preisen zu verkaufen seien. Um diesem Bedürfnisse abzuhelfen, werden seit einiger Zeit von verschiedenen Orten aus Beizen zur Färbung heller und schlechtfarbiger Cigarren und Tabake unter den Namen „Havana-Braun, Saft-Braun, condensirte Sauce" u. a. offerirt und auch von einer grossen Zahl Cigarrenfabrikanten und Händler gekauft und benutzt. Der Artikel hat bereits einen entwickelten und ausgedehnten Geschäftsbetrieb und allerdings sei auch der Erfolg, welcher durch die künstliche Färbung erzielt werden kann, ein recht günstiger. Die verschiedenen Beizen, obgleich sie alle aus ziemlich harmlosen Ingredienzien bestehen, sind indess weder besonders appetitlich, noch überhaupt zu rechtfertigen, da es meistens in Ammoniaklösung verdünnte Farbholzextrakte sind, welche durchaus keine natürliche Tabaksfarbe enthalten, diese also auch nicht ersetzen können. Die von L. Janke in Bremen ausgeführte Analyse des sogenannten Havana-Braun z. B. hat ergeben, dass dasselbe aus einem in Ammoniak und Wasser gelösten braunen, vegetabilischen Farbstoff besteht, welcher keine natürliche Tabaksfarbe enthält, sondern aus beliebigen Farbhölzern gewonnen werden kann. Auch die Vergleiche mit Saftbraun, condensirter Sauce etc. lieferten in Bezug auf den darin enthaltenen Farbstoff ähnliche Resultate. So wenig Aufsehen diese künstliche Färbung von Cigarren bis jetzt noch bei dem rauchenden Publikum gemacht hat und so still und anscheinend harmlos sie auch von den Betheiligten betrieben wird, so ist sie doch unter allen Umständen nur zu verurtheilen. An sich schon ist jede künstliche Veränderung eines Naturproduktes, wie des Tabaks, um ihn ein besseres Aussehen zu geben, als ungehörig zu bezeichnen. Hier kommt ausserdem noch in Betracht, dass die natürliche Farbe des Deckblattes von wesentlichem Einfluss auf die Stärke der Cigarre ist, und dass in Folge davon die meisten Raucher einen grossen Werth auf die Farbe legen. Bei der künstlichen Färbung wird dagegen das Urtheil über eine Cigarre getäuscht und eine richtige Folgerung von der Farbe des Deckblattes auf die Qualität der Cigarre unmöglich gemacht, denn jeder Verkäufer hat es nunmehr ganz in seiner Gewalt, aus seiner „sehr leichten" Cigarre ohne Mühe eine prächtige „dunkle" herzustellen. Vor Allem aber ist der Umstand zu beachten, dass jetzt schlechtfarbige Cigarren, Ausschuss-Cigarren und sogenannte Lagerhüter durch die Beize ein gutes Aussehen erhalten und dann auch für gute

Waare verkauft werden können. In Erwägung aller dieser Gründe muss die künstliche Färbung von Cigarren mittelst solcher Beizen als eine Fälschung der Waare zum Zwecke der Täuschung des Publikums bezeichnet und verurtheilt werden. Es ist bis jetzt kein Mittel bekannt geworden, welches es dem Laien ermöglicht, solche künstlich gefärbte Cigarren in allen Fällen von echten genau zu unterscheiden. Es lasse sich deshalb vorläufig leider nichts dagegen thun, als die Sache zur Sprache zu bringen und Vorsicht zu empfehlen. —

H. Schwarz[1]) (in Graz) führte eine Analyse eines Rauches von Virginia-Cigarren[2]) aus. Mittels des Orsat'schen Apparates, den auch der Verf. zu technischen Gasanalysen empfiehlt, wurden die Gase analysirt, die er gesammelt hatte, indem er eine österr. Virginia-Cigarre mittels eines Aspirators aufrauchen liess. Das Gas hielt 12 bis 12,85 Proc. Kohlensäure und 4,0 bis 4,76 Proc. Kohlenoxyd, durch welchen letzteren Bestandtheil die üblen Wirkungen solcher Cigarren sich wohl erklären lassen. —

E. Durrwell[3]) macht folgende Beobachtungen über den Tabak[4]). Die besten Tabake haben, wie man sagt, weisse Asche. Alle Tabake nun, welche weisse Asche geben, sind reich an Natron- und Kalisalzen. Während ihrer Verbrennung blähen sich die Fiebern auf und veranlassen eine vollständige Verbrennung. In Folge dessen muss die Asche weiss sein.

An Tabak wurde im Jahre 1875[5]) erbaut in

	Ctr.
der Türkei	1,000,000
Oesterreich-Ungarn	950,000
dem deutschen Reich	900,000
Russland	800,000
Frankreich	400,000
den Niederlanden	100,000
Italien	66,000
Belgien	50,000
Griechenland	40,000
Rumänien	40,000
Schweden	10,000
in Europa zusammen	4,356,000

Tabaksfabriken gab es im Deutschen Reich 4000, in Oesterreich (1873) 27 (27,453 Arb.), Ungarn 10 (10,666 Arb.), den Niederlanden über 300, Schweden (1872) 98 (3000 Arb.), Dänemark 69, Norwegen 55, Frankreich 16, Italien 15, Spanien 7, Rumänien 2. Die Produktion betrug: Oesterr. Regie (1873) 1239 3/5 Mill. Cigarren, 526,460 Ctr. Rauchtabak, 48,500 Ctr. Schnupftabak, ungar. Regie (1873) 529 1/2 Mill.

1) Dingl. Journ. CCXXVI p. 305; Chem. Centralbl. 1878 p. 6.
2) Vergl. Jahresbericht 1874 p. 816; 1875 p. 913.
3) E. Durrwell, Bullet. de la soc. chim. 1876 XXIV p. 450; Chem. Centralbl. 1876 p. 63.
4) Vergl. Jahresbericht 1860 p. 436.
5) Deutsche Industriezeit. 1876 p. 400.

Cigarren, 213,500 Ctr. Rauchtabak, 3200 Ctr. Schnupftabak, italienische Regie (1874) 119,022,960 Lire Einnahmen, französische Regie (1872) 215,549,000 M. Einnahmen bei 41,714,000 M. Produktionskosten, Bremen (1874) 47 $^1/_5$ Mill. Cigarren zu 3 Mill. M. Werth. —

Fleisch und Präserviren desselben.

Phil. Hess[1]) (Hauptmann im Genie-Stabe in Wien) schrieb eine sehr beachtenswerthe Abhandlung über die Conservirung frischen Fleisches durch Kälte mit besonderer Berücksichtigung der Apparate von John J. Bates. G. Jüdell[2]) (in Erlangen, seitdem leider gestorben) bringt eine vollständige tabellarisch geordnete Uebersicht der bis zum Jahre 1876 bekannt gewordenen Methoden zur Conservirung von Fleisch[3]).

Unter dem Namen Glacialin stellt W. F. Grier[4]) (in Glasgow) eine (in England patentirte) zum Präserviren von Fleisch dienende Flüssigkeit dar, die aus einer Lösung von Borsäure, Borax, Glycerin und Zucker in Wasser besteht. Suilliot[5]) liess sich (in Frankreich) ein Patent auf die Anwendung von Borsäure und Borax zur Conservirung von Fleisch (vegetabilischen Stoffen und Flüssigkeiten) ertheilen.

G. Polli[6]) macht über die antiseptischen Wirkungen der Borsäure folgende Mittheilung. Bezüglich der Aufbewahrung von Bier, Milch, Eier, von defibrinirtem Blute etc. wurden stets unter den gleichen Verhältnissen Vergleichsversuche mit alkalischen Sulfiten und mit Phenol angestellt und hierbei zeigte sich die Borsäure viel wirksamer als die Sulfite und etwa ebenso wirksam wie das Phenol. Auch zur Desinfection von Wunden und als Desodorationsmittel kann Borsäure mit Vortheil angewandt werden. Betreffs der Einführung in den Organismus bei miasmatischen Krankheiten war zunächst die Unschädlichkeit der Borsäure bei längerem Genusse derselben festzustellen. Acht Personen konnte während 45 Tagen je 2 Grm. Borsäure täglich, und während 23 Tagen je 4 Grm. täglich, in Milch gelöst gegeben werden, ohne dass sich das geringste anomale Symptom gezeigt hätte. Der während der Versuchszeit von den betreffenden Personen gelassene Harn erhielt sich lange Zeit sauer und ohne jedes Anzeichen der Zersetzung.

Sawiczewsky und Achtelstetter[7]) wollen (nach einem

---

1) Phil. Hess, bei der Redaktion eingelaufen den 11. Juli 1877.
2) G. Jüdell, Dingl. Journ. CCXXIII p. 78; CCXXIV p. 544.
3) Vergl. Jahresbericht 1876 p. 887 (unter „*Literatur*").
4) W. F. Grier, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 1975.
5) Suilliot, Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVIII Nr. 1 p. 46.
6) G. Polli, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 1382; Chem. Centralbl. 1877 p. 646; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 318.
7) Sawiczewsky und Achtelstetter, Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVII Nr. 4 p. 190.

französischen Patente) Fleisch präserviren, indem sie dasselbe in Wasser legen, das eine kleine Menge Natriumbicarbonat enthält, dann unter den Recipienten einer Luftpumpe bringen und endlich mit einer alkoholischen Lösung von Salicin (soll wohl heissen *Salicylsäure*. d. Redakt.) benetzen [1]. F. Feyerabendt [2] (in Tilsit) macht auf Grund seiner Erfahrungen auf die conservirenden Eigenschaften der Ameisensäure aufmerksam.

Phil. Zöller [3] empfiehlt das Kalium- und Natriumxanthogenat als Präservirmittel und hofft, dass wegen seiner Billigkeit, leichten Anwendung und Unschädlichkeit, der geringen Menge, welche man bedarf u. s. w., das Xanthogenat sich in jeder Haushaltung einbürgern wird [4].

Fette Oele.

Der Extraktionsapparat von Oel mittelst Schwefelkohlenstoff von Em. van Haecht (in Molenbeck-Saint-Jean bei Brüssel), von H. Schwarz [5] bereits vor drei Jahren kurz beschrieben, ist nun bei Gelegenheit der Philadelphia-Ausstellung von 1876 von Paul Davreux [6] eingehend geschildert worden.

Milch, Butter und Käse.

Auf der internationalen Molkereiausstellung in Hamburg (1877) hatte W. Fleischmann [7] (Leiter des Meierei-Instituts Raden), in der Abtheilung: Unterrichtsmittel, sehr lehrreiche Zusammenstellungen über die Bestandtheile der Milch ausgestellt. Hiernach geben 100 Kilo Milch auf Grund der bei 24stündiger Aufrahmung und bei Anwendung des Eisverfahrens gemachten Erfahrungen:

Kilo		Kilo	
20,00	Rahm, woraus	3,56	Butter
		16,30	Buttermilch
		0,14	Verlust
79,70	Magermilch, woraus	7,93	Käse
		71,45	Molken
		0,32	Verlust
0,30	Verlust	0,30	Verlust
100,00		100,00	

1) Obiges Verfahren wurde in England auf den Namen P. Jensen patentirt. Vergl. Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 1906.
2) G. Feyerabendt, Industrie-Blätter 1877 Nr. 29 p. 262.
3) Phil. Zöller, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 52; Dingl. Journ. CCXXIV p. 558; Bayer. Bierbrauer 1877 Nr. 10 p. 144.
4) Vergl. Jahresbericht 1876 p. 885.
5) Jahresbericht 1873 p. 697.
6) Paul Davreux, Bullet. du Musée de l'Industrie 1876.
7) W. Fleischmann, Milch-Zeit. 1877 p. 181; Dingl. Journ. CCXXIV p. 459.

Die procentische Zusammensetzung der Milch und ihrer Produkte und Nebenprodukte im frischen Zustande ist im Durchschnitt folgende:

	Wasser.	Fett.	Käsestoff.	Eiweiss.	Milchzucker.	Aschensalze.
Ganze Milch	87,60	3,98	3,02	0,40	4,30	0,70
Rahm . .	77,30	15,45	3,20	0,20	3,15	0,70
Magermilch	90,34	1,00	2,87	0,45	4,63	0,71
Butter . .	14,89	82,02	1,97	0,28	0,28	0,56
Buttermilch	91,00	0,80	3,50	0,20	3,80	0,70
Käse . . .	59,30	6,43	24,22	3,53	5,01	1,51
Molken . .	94,00	0,35	0,40	0,40	4,55	0,60

Die Vertheilung der einzelnen Milchbestandtheile auf die Milchprodukte ergibt folgende Zusammenstellung. Von je 100 Theilen gehen über in

	Wasser.	Fett.	Käsestoff.	Eiweiss.	Milchzucker.	Aschensalze.	
die Butter . .	2	73	6	4	1	5	Proc.
die Buttermilch	17	7	20	8	14	17	„
den Käse . .	5	14	64	70	10	17	„
die Molken . .	76	6	10	18	75	61	„

Nach den Analysen von Scharpless 1) hatte die Abendmilch aus den verschiedenen Zitzen einer 11jährigen Kuh der Ayrshirer Rasse, welche auf der Wiese als Beifutter Korn und Kleie erhielt, folgende Zusammensetzung:

	Vordere Zitze		Hintere Zitze	
	rechts	links	rechts	links
Specifisches Gewicht	1,025	1,024	1,026	1,028
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
Zucker	4,09	2,18	3,44	4,20
Caseïn und Albumin	4,48	6,58	5,00	5,59
Asche	0,68	0,61	0,66	0,67
Trockensubstanz ausschliessl. Fett	9,25	9,37	9,10	10,46
Fett	5,59	4,43	4,39	3,84
Trockensubstanz im Ganzen . .	14,84	13,80	13,49	14,30
Wasser	85,16	86,20	86,51	85,70

Die Untersuchung der Abendmilch einer $2^1/_2$jährigen Kuh derselben Rasse, welche auf dem Stalle mit Korn, Heu und Futtermehl gefüttert wurde, gab folgendes Resultat:

1) Scharpless, Milch-Zeit. 1877 p. 215; Dingl. Journ. CCXXIV p. 655.

	Vordere Zitze rechts	Vordere Zitze links	Hintere Zitze rechts	Hintere Zitze links
Specifisches Gewicht	1,032	1,031	1,0306	1,0315
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
Zucker	4,90	5,00	4,72	4,88
Caseïn	3,53	3,42	3,61	3,48
Asche	0,59	0,57	0,61	0,64
Trockensubstanz ausschliessl. Fett	9,02	8,99	8,94	9,00
Fett	2,32	4,00	2,73	2,13
Trockensubstanz im Ganzen . .	11,34	11,99	11,67	11,13

Der Unterschied in der Zusammensetzung der Milch aus verschiedenen Zitzen derselben Kuh ist demnach sehr bedeutend — ein Umstand, der bei Milchuntersuchungen Beachtung verdient. —

Nach Truchot's[1]) Mittheilungen über Milchanalyse enthält 1 Liter Milch verschiedener Rindviehrassen, in Gramm:

		Butterfett	Caseïn	Zucker	Salze	Trocken-substanz
Rasse von Salers:	1) Sommermilch:					
	a. Gemolken am Morgen	27	53,8	36	8,19	125,1
	„ „ „	27,1	52,6	38,4	7,93	126,5
	b. „ „ Abend	26	54,5	34,1	9,01	123,2
	„ „ „	27,5	55,7	36,2	9,06	122,3
„ „ „	2) Wintermilch .	47,7	37	48,3	7,03	135
		53,7	44,5	40,6	8,04	144
Rasse Ferrandaise:	Sommermilch:					
	a. Gemolken am Morgen	37	48,7	41,6	7,26	134,5
	b. „ „ Abend	35	52	41	9,01	137,1
Rasse Charollaise:	1) Sommermilch . .	40	47,7	41,2	7,48	136,6
	2) Wintermilch . .	49,6	51,2	33,5	8	141
Rasse Normandie:	1) Sommermilch . .	74	44,5	43,5	6,08	168,9
	2) Wintermilch . .	76,9	40	42,5	7	166

A. Leslerc[2]) hat die Milch von mit Runkelrübenblättern gefütterten Kühen mit dem Lactodensimeter und auf analytischem Wege untersucht. Als Beispiel möge hier nur die Zusammensetzung der Morgen- und Abendmilch einer der beobachteten Kühe folgen.

1) Truchot, Milch-Zeit. 1877 p. 370.
2) A. Leslerc, Milch-Zeit. 1877 p. 311; Dingl. Journ. CCXXV p. 517.

Datum		Tageszeit	Analytische Bestandtheile in Proc.					Dichtigkeit der Milch
			Wasser	Fett	Zucker	Caseïn u. Albumin	Asche	
November	6.	Abends	85,50	4,50	5,56	3,84	0,60	1032,1
	7.	"	84,10	5,70	5,97	3,43	0,80	1033,7
	8.	Morgens	87,56	3,20	5,74	2,90	0,60	1033,1
	8.	Abends	85,50	4,50	6,17	3,28	0,60	1034,0
	9.	Morgens	86,20	3,60	6,17	3,53	0,50	1035,0
	9.	Abends	86,60	4,00	5,77	3,23	0,40	1033,1
	10.	Morgens	85,70	4,00	6,17	3,83	0,30	1035,9

Es bestätigt sich auch durch diese Untersuchung, dass die Bestimmung des specifischen Gewichtes einer Milch mit dem Lactodensimeter nicht genügt, den Gehalt derselben an werthbestimmenden Bestandtheilen zu erkennen. Nach P. Vieth[1]) ist das durchschnittliche specifische Gewicht der Milch zu 1,031 anzunehmen. Der Fettgehalt der Milch kann bei verschiedenen Kühen je nach Fütterung und Lactationsperiode ziemlich grosse Verschiedenheiten zeigen: 2,8 bis 4,5 im Mittel 3,5 Proc. Da die Butter etwa 85 Proc. reines Butterfett enthält, die Buttermilch etwa 0,5 Proc. Fett zurückhält, so geben 100 Kilo Milch je nach der Art des Butterprocesses durchschnittlich 3,19 Kilo bis 3,55 Kilo Butter. —

H. Ritthausen[2]) ermittelte das Vorkommen eines vom Milchzucker verschiedenen Kohlenhydrates in der Milch. Dasselbe wurde nur in sehr geringer Menge erhalten, doch ist Verf. im Stande, im Allgemeinen wenigstens die Natur der Substanz auf Grund einiger Reaktionen anzugeben. Sie löst sich in wenig Wasser leicht auf; die Lösung gibt mit einer geringen Menge Kupferlösung und Kali die bekannte blaue Flüssigkeit und bei längerem Kochen eine geringe Reduktion von Kupferoxydul; wird sie zuvor mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure gekocht, so tritt schon bei geringem Erwärmen eine beträchtliche Reduktion ein; beim Kochen mit Wismuthnitrat und Kali wurde niemals Reduktion durch Graufärbung beobachtet und zeigte die Farbe des Wismuthoxydes nicht die geringste Veränderung. Alkohol fällt aus der wässerigen Lösung Flocken, während ein Theil der Substanz gelöst zu bleiben scheint. Beim Verdunsten in der Wärme bleibt ein gummiartiger klebriger Rückstand, ebenso beim Verdunsten über Schwefelsäure oder an der Luft, wobei sich jedoch auch körnige, nicht krystallinische Gebilde abscheiden. Diese Reaktionen beweisen, dass die Substanz nicht identisch ist mit Milchzucker und nicht für solchen angesehen werden kann.

1) P. Vieth, Milch-Zeit. 1877 p. 345.
2) H. Ritthausen, Journ. für prakt. Chemie XV p. 348.

Jul. Lehmann[1]) (in München) beschrieb folgende Methode der Caseïn- und Fettbestimmung in der Milch. Diese beruht auf dem Verhalten der Milch gegen gebrannte poröse Thonplatten, welche das Serum vollständig einsaugen und Caseïn und Fett zurücklassen. Jenes wird mit den nämlichen Eigenschaften erhalten wie das durch Lab gefällte. Die Thonplatte wird mit Wasser übergossen, in ein hinreichend weites Glasgefäss gesetzt, dessen Boden mit einer dünnen Schicht concentrirter Schwefelsäure bedeckt ist, und die Milch, welche zuvor mit dem gleichen Gewichte Wasser verdünnt ist, auf den mittleren Theil der Platte gebracht. Schon nach einigen Stunden kann man den aus Caseïn und Fett bestehenden Rückstand mittelst eines eigens construirten Hornspatels abnehmen und sein Gewicht nach dem Trocknen bei 105° bestimmen. So erhält man die gesammte Menge Caseïn und Fett. Das trockene Produkt wird gepulvert, mit Aether verrieben und auf einem gewogenen getrockneten Filter extrahirt. Das Fett wird in dem Filtrat nach Verdampfung des Aethers direkt gewogen. Das Caseïn ergiebt sich ebenfalls durch direkte Wägung des Extraktionsrückstandes und Abzug der Asche. Auch Chr. Jenssen und L. Block[2]) führten Untersuchungen aus über Prüfung von Milch (und Butter), ebenso F. Schmidt[3]).

Gust. Christenn[4]) stellte vergleichende Versuche über die gegenwärtigen Methoden der Analyse der Milch, namentlich der Frauen- und Kuhmilch an. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind: 1. Von allen Methoden zur Bestimmung der Bestandtheile der Milch ist die von Haidlen, unter Berücksichtigung gewisser vom Verf. angegebenen Punkte, sowohl ihrer Ausführung als auch ihren Resultaten nach die beste und kann bei allen Arten thierischer Milch angewandt werden. 2. Die Bestimmung der gesammten Eiweisskörper nach Brunner und nach Tolmatscheff ist weniger brauchbar, weil sie mit Verlusten verbunden ist. 3. Die Angabe von Brunner betreffs der procentischen Zusammensetzung der Frauenmilch ist falsch und beruht höchst wahrscheinlich auf Fehlerquellen seiner Methode. 4. Die Fettbestimmung von Schukoffsky liefert gute Resultate und kann sowohl bei Frauenmilch als auch bei Kuhmilch angewandt werden. 5. In der Frauen- und Kuhmilch ist nur soviel Stickstoff enthalten, als den Eiweisskörpern entspricht.

---

1) Jul. Lehmann, Annal. der Chemie CLXXXIX p. 358; Bayer. Industrie- und Gewerbebl. 1877 p. 256; Dingl. Journ. CCXXVI p. 418; Monit. scientif. 1877 Nr. 429 p. 94; Chem. Centralbl. 1878 p. 9; Chemic. News 1877 XXXVI Nr. 941 p. 257.

2) Chr. Jenssen, Biedermann's Centralbl. für Agriculturchemie 1877 Septbr.; Chemic. News 1877 Nr. 934 p. 184.

3) F. Schmidt, Biedermann's Centralbl. für Agriculturchemie 1877 Septbr.

4) Gust. Christenn, Landw. Versuchsstation XX p. 489; Chem Centralbl. 1877 p. 602.

L. Manetti und G. Musso[1]) lieferten auf die Milchanalyse sich beziehende Beiträge. Zunächst beschäftigte sie eine Fehlerquelle bei der im Trockenrückstande vorgenommenen Bestimmung des Fettes in der Milch und den aus ihr gewonnenen Produkten. Die Verff. haben nämlich gefunden, dass man, wenn das Fett durch Extraktion mit Aether und Verdunsten desselben bestimmt, nicht in allen Fällen richtige Resultate erhält. Viele Substanzen, wie z. B. nicht ganz frische oder sauer gewordene Milch, Butter, Parmesankäse, auch Heu etc. enthalten ausser dem Fette eine andere in Aether lösliche Substanz, welche sich nach dem Abdampfen des Aethers in Form zähflüssiger rother Tröpfchen ausscheidet und über deren Natur sich etwas Genaueres nicht sagen lässt. Hierdurch werden die Angaben für den Fettgehalt zu hoch. Dass der so begangene Fehler nicht ganz unbedeutend ist, zeigen die Verff. durch Mittheilung verschiedener Analysen. — Ferner ermittelten sie die Art und Weise, die Menge des durch Lab gerinnbaren Käsestoffes in der Milch zu bestimmen. Wenn es sich darum handelt, die Metamorphosen zu erforschen, welche die Albuminate bei der Käsebereitung erfahren, und zu gewerblichem Zwecke die Menge zu bestimmen, in welcher sie zu Käse werden und daher eine möglichst vortheilhafte Verwerthung finden, ist es nicht räthlich, die Milch mittels Säuren, sondern mittels Labes zu fällen. Aus mehrfachen Gründen kann das mittels Lab erhaltene Gerinnsel nicht dem bei Anwendung der Essigsäure gewonnenen qualitativ und quantitativ gleich sein. Bei den Milchanalysen, die in Anstalten unternommen werden, in welchen die Milch zu Käse verarbeitet wird, ist es daher zweckmässiger, die Menge des durch Lab zu Käse werdenden Käsestoffes zu bestimmen und die durch Säuren fällbare Käsestoffmenge unberücksichtigt zu lassen, als etwa umgekehrt zu verfahren. Bei dieser Bestimmung geht man folgendermaassen zu Werke: Es werden in einer Porcellanschale 50 Grm. zu Käse zu machender Milch abgewogen, oder aber man giesst in dieselbe 50 Cubikcentim. dieser Milch. Letztere kann frisch oder angerahmt sein; gut ist es aber dass sie ungefähr den Säuregrad habe, welchen sie für gewöhnlich besitzt, wenn sie zu Käse verarbeitet wird. Sollte aus irgend einem Grunde die betreffende Probe zu sauer sein, so würde man die überschüssige Säure durch kohlensaures Natron zu sättigen haben, wobei man jedoch darauf zu achten hat, dass ein auf blaues und empfindliches Lackmuspapier gebrachter und darauf eine Minute gelassener Tropfen darauf noch eine deutliche weinrothe Färbung hervorbringt. Die Schale wird nun in ein Wasserbad von 50—60° C. gebracht und darin belassen, bis die Milch die Temperatur von 39—40° erreicht hat. Dann giesst man zur Milch einige Tropfen Glycerinlösung hinzu, rührt mittelst des Thermometerrohres um und lässt Schale sammt Inhalt in einem Medium von 35—40°

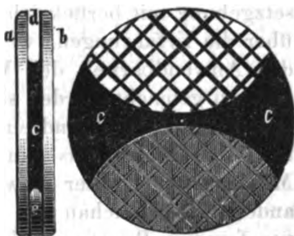
1) L. Manetti und G. Musso, Milch-Zeit. 1877 p. 221; Zeitschrift für analyt. Chemie 1877 p. 397 und 404; Dingl. Journ. CCXXV p. 405; Chem. Centralbl. 1877 p. 727.

(auch im Wasserbade, falls sich dessen Wasser genügend abgespült hat). Gut ist es, dass die Menge des zuzusetzenden Labes eine solche sei, dass die Gerinnung binnen weniger als 10—15 Minuten erfolge. Einige Minuten nach erfolgter Gerinnung spaltet man das Gerinnsel mit einem Spatel und untersucht die Farbe des aus dem Spalte hervorquellenden Serums. Quillt dieses rasch hervor und ist es citronfarben, so ist es ein Zeichen, dass die coagulirende Wirkung des Labes vollendet ist, und dann zerschneidet man das Gerinnsel durch in verschiedener Richtung in demselben mit dem Spatel geführte Schnitte in kleine Würfel. Tritt aus dem Spalte spärliches und milchweisses Serum hervor, so wird man mit dem Zerschneiden der Masse abwarten müssen, bis der vorerwähnte Befund wahrgenommen wird. Beim Zerschneiden des Gerinnsels muss man vorsichtig zu Werke gehen, damit nicht eine übermässige Menge Fett in das Serum übergehe, was das Filtriren erschweren würde. Nun wird durch ein Filter aus braunem Papiere (Pratt und Dumas) von lockerem Gefüge decantirt; man giesst auf das Gerinnsel laues Wasser, rührt um, zertheilt das Gerinnsel (das immer stärker in eine Masse zu verschmelzen neigt) und giesst das Wasser auf das Filter. Man wiederholt so lange dieses Waschen, bis einige Tropfen des letzten Wassers gar nicht mehr die Fehling'sche Flüssigkeit reduciren. Ist die Flüssigkeit vollständig abfiltrirt, so stellt man die geeignete Beschaffenheit des Filters wieder her, indem man durch dasselbe einige Cubikcentim. eines Gemisches von Weingeist und Aether durchgehen lässt; man giesst in dieselbe Schale 40 bis 50 Cubikcentim. absoluten oder concentrirten Alkohol; lässt im Wasserbade durch einige Minuten kochen (während man die Schale mit einer Glasplatte bedeckt hält) und giesst den kochenden Alkohol auf das Filter. Man wiederholt diese Operation, bis der letzte Alkohol keine Spur Fett mehr enthält. Die so behandelten Käsestoffkörner (die man vor dem Auswaschen mit Alkohol möglichst zerkleinert hat) sind wie hornig geworden. Man wäscht sie noch zwei oder mehrere Male mit Aether aus, den man auf das Filter giesst. Dieses wird nun auf einer Glasplatte ausgebreitet, das ihm aufliegende Gerinnsel mit einem Spatel abgehoben und auf ein Uhrglas gebracht. Man legt auch noch auf letzteres die Körner, welche in der Schale geblieben waren, sowie die an den Wänden derselben haftenden Theilchen. Das Gerinnsel wird sodann in einen Luftofen gebracht, bei 115° C. vollständig getrocknet und gewogen. Die getrocknete Substanz muss vollkommen weiss sein oder höchstens ganz leicht ins Gelbe spielen; sind einige Körper dunkel geblieben, so zeigt dies, dass das Gerinnsel Milchzucker oder Fett oder beides enthält. Das gefundene Gewicht, mit zwei multiplicirt, gibt die Menge des in 100 Theilen Milch enthaltenen, durch Lab gerinnbaren Käsestoffes, nebst den unlöslichen Phosphaten des Gerinnsels. Letztere kann man durch einfaches Einäschern bestimmen und so als Differenz das Gewicht der organischen Substanz ermitteln. Doch ist eine solche Scheidung in der Mehrzahl der praktischen Fälle überflüssig. —

H. Ritthausen[1]) empfiehlt folgendes Verfahren der Analyse der Milch. Die verdünnte Milch wird mit einer Kupfervitriollösung und einer solchen Menge Kali- oder Natronlauge versetzt, die gerade hinreicht, die angewendete Menge Kupfersalz zu zersetzen. Die Flüssigkeit darf nicht alkalisch reagiren. Hierdurch werden die Eiweisskörper niedergeschlagen und die davon abfiltrirte Flüssigkeit dient zur Bestimmung des Milchzuckers. Ausser den Eiweisskörpern enthält der Kupferniederschlag noch die gesammte Menge des Fettes, welches durch Aether ausgezogen wird und so ebenfalls bestimmt werden kann. Der entfettete und ausgewaschene Niederschlag wird getrocknet, gewogen und dann bis zur vollständigen Verbrennung der Proteïnsubstanz geglüht. Der Gewichtsverlust ergibt die Menge der Eiweisskörper. Zur Bestimmung des Wassers und der Salze wird eine besondere Portion Milch mit reinem geglühten Quarzsand in bekannter Weise eingetrocknet. Hieraus ergibt sich der Wassergehalt. Endlich erhält man durch Subtraktion der Proteïnsubstanz, des Fettes und der Trockensubstanz die Menge der Salze. Der Verf. gibt eine genaue Beschreibung der Methode und zeigt durch Belege, dass man dadurch sehr zuverlässige Resultate erhält. —

Bei der Marktcontrole der Milch handelt es sich bekanntlich nicht darum, den absoluten Fettgehalt der zu untersuchenden Milch zu ermitteln, sondern es genügt, zu erfahren, ob eine bestimmte Menge von Fett vorhanden ist oder nicht. Dies geschieht nun nach Heusner[2]) indem die zu untersuchende Milch mit einer solchen von normaler Beschaffenheit zwischen zwei Glasplatten dem Auge zum Vergleiche vorgeführt wird. Der hierzu ausgeführte, sehr einfache, in den deutschen Staaten patentirte Apparat, Lactoskop genannt, ist (Fig. 28 und 29) in Seiten- und Vorderansicht dargestellt. Er besteht aus zwei Glasscheibchen *a* und *b* von der Grösse eines Uhrglases, welche in der Mitte an ein eingeschobenes Metallblättchen *c c* festgekittet sind; dadurch entstehen zwei parallelwandig durch Glas begrenzte Spalten, von denen der obere Spalt *d* zur Aufnahme der zu untersuchenden Milch dient, der untere aber die Normalmilch eingeschlossen hält, welch' letztere, um die Zersetzlichkeit der natürlichen Kuhmilch zu vermeiden, künstlich mit genau der erforderlichen Durchsichtigkeit und Farbe erzeugt ist. Das eine der beiden Glasscheibchen, bei der Beobachtung das hintere, ist auf der innern, dem Spalt zugekehrten Fläche mit einem Netzwerk dickerer und feinerer eingebrannten

Fig. 28 und 29.



1) H. Ritthausen, Journ. für prakt. Chemie 1877 XV p. 329; XVI p. 237; Chem. Centralbl. 1877 p. 520; Dingl. Journ. CCXXVI p. 418; Chemic. News 1877 XXXVI Nr. 934 p. 184.

2) Dingl. Journ. CCXXV p. 283.

schwarzen Linien überzogen. Zum Verschluss der oberen Spalte dient ein um den Rand des Instrumentchens herumzulegender Gummiring.

Beim Gebrauche wird der ganze Apparat nebst umgelegten Gummiring in die zu untersuchende Milch untergetaucht und durch Lüften des Ringes über der durchsichtigen Hälfte der leere Spalt mit der Probeflüssigkeit gefüllt. Nach Herausnahme und Abtrocknung hält man den Apparat gegen das Licht, die Glasplatte mit den schwarzen Linien vom Auge abgewendet. Erscheinen nun die Linien durch die Probemilch dunkler und schärfer als durch die Normalmilch, so ist erstere durchscheinender, daher ein Wasserzusatz zur Milch oder eine Entrahmung derselben stattgefunden hat. Ist dies festgestellt — und nach dem Gesagten beansprucht diese Probe die geringste Zeit — so kann die Art und Grösse der Fälschung auf gewöhnlichem Wege durch chemische Analyse festgestellt werden. Bei der städtischen Milchcontrole kann das Heusner'sche Lactoskop für sich allein oder in Verbindung mit der Quevenne'schen Milchwage benutzt werden; vor allen andern Lactoskopen hat jenes den Vorzug, dass es von der künstlichen Beleuchtung und den daraus entspringenden Fehlerquellen unabhängig ist. Ausserdem besitzt es den Vorzug sehr compendiöser Gestalt und einfacher Gebrauchsweise. Zur Ermittelung stattgehabter Abrahmung sei das Instrument zuverlässiger als die Milchwaage. —

Eine zeitgemässe Schrift hat kürzlich A. Löbner[1]) in Chemnitz veröffentlicht. Um sich darüber zu orientiren, was bisher zum Schutze des Publikums gegen die immer mehr um sich greifende Verfälschung der Nahrungsmittel geschehen sei, hatte der Rath der Stadt Chemnitz an die meisten grösseren Städte Deutschlands Anfragen über die dort bestehenden Einrichtungen gestellt. Auf Grund der ertheilten Auskunft ist nun das vorliegende Schriftchen bearbeitet, das auch die einschlagende ältere deutsche und neuere englische und französische Gesetzgebung mit berücksichtigt. Wir entnehmen daraus das Nachstehende über die Erfahrungen, welche in den verschiedenen Städten bezüglich der Anwendbarkeit des Milchmessers zur Untersuchung der Milch gemacht worden sind. Die ertheilten Auskünfte lauten durchaus verschieden. Während einige Städte, wie Lübeck und Zwickau, schon in Folge anderwärts eingezogener Erkundigungen Einführung von Milchcontrolen unter Anwendung dieses Instruments unterlassen haben, andere, wie Glauchau und Stettin, auf Grund eigener trüber Erfahrungen von fernerer Benutzung desselben abliessen, äussern sich die Magistrate anderer Städte durchaus nicht absprechend und insbesondere diejenigen der Städte Strassburg i. E. und Weimar, sowie das Polizeipräsidium zu Berlin in so günstiger Weise über die damit erzielten Resultate, dass man nicht wohl daran zweifeln kann, dass die Anwendung desselben von Nutzen ist. Besonders beachtenswerth ist hierbei gewiss, dass auch

1) A. Löbner, Maassregeln gegen Verfälschung der Nahrungsmittel, Chemnitz 1877 (im Auszuge mitgetheilt Deutsche Industriezeit. 1877 p. 266).

die Gerichtsbehörden das Verfahren unter Anwendung des Milchmessers, als Ermittlers des Milchgehaltes, für genügend erachtet worden um auf Grund der so vorgenommenen Untersuchungen strafrechtlich einzuschreiten, wie dies aus Weimar ausdrücklich mitgetheilt wird. In Berlin schreibt man, dass, wenn auch dieses Instrument zum Behuf der wissenschaftlichen Untersuchung der Milch nicht hinreichend ist, es sich doch in den Händen erfahrener Aufsichtsbeamten zu augenblicklichen Ermittelungen starker Verdünnung der Milch vollkommen bewährt. Es scheint demnach die Verschiedenheit des Erfolges lediglich in der Verschiedenheit der Construktionen der benutzten Instrumente zu liegen und dürfte es daher am Platze sein, hier zu bemerken, dass in Strassburg die Instrumente von Quevenne, verbessert durch Christian Müller, Apotheker in Bern, verwendet werden, in Berlin und Weimar die Dörffel'sche Milchwaage in Anwendung kommt. Der Dörffel'sche Milchmesser kann übrigens nur zur Prüfung gewöhnlicher Milch, nicht auch der Sahne (Rahm, Kern, Oberes) benutzt werden. Nach den früher in Berlin angestellten Versuchen und nach den dort bisher gemachten Erfahrungen ergibt sich für die Milch folgendes Gewicht:

1. unabgerahmte, unverdünnte Milch wiegt	14,5	Grad
dergl. zweite Qualität	16,0	„
„ dritte „	16,5	„
2. abgerahmte, unverdünnte Milch	17,5	„
3. verdünnte Milch:		
5 Maass Milch, 1 Maass Wasser	15,0	„
4½ „ „ 1 „ „	14,3	„
4 „ „ 1 „ „	13,8	„
3½ „ „ 1 „ „	13,1	„
3 „ „ 1 „ „	12,4	„
2½ „ „ 1 „ „	11,7	„
2 „ „ 1 „ „	11,0	„

Alle Milch, welche bei dieser Prüfung unter 13 Grad zeigt, wird in Berlin als mit Wasser zu sehr vermischt und zur menschlichen Nahrung nicht geeignet confiscirt und vernichtet; der Verkäufer verfällt ausserdem noch in die gesetzliche Strafe. Nur wenn festgestellt wird, dass die Milch mit schädlichen Substanzen vermischt ist, wird sie einer chemischen Untersuchung unterworfen.

Nach O. Hehner[1]) Untersuchungen über Butterprüfung[2]) scheiterten alle auf die physikalischen Eigenschaften des Butterfettes, Löslichkeit im Alkohol, Aether und Petroleumäther, Schmelzpunkt u. s. w. gegründeten Methoden zur Auffindung fremder Fette in der

1) O. Hehner, Zeitschrift für analyt. Chemie 1877 p. 145—156; im Auszuge Dingl. Journ. CCXXV p. 404.

2) Wilhelm Bachmeyer spricht sich (Dingl. Journ. CCXXVI p. 108) auf Grund seiner Versuche über Hehner's Butterprüfungsmethode dahin aus, dass sie sich vollkommen bewährt habe und deshalb auch besonders werthvoll sei, weil sie ohne Aufwand von viel Zeit und von complicirten Apparaten ausgeführt werden könne.

Butter an dem Umstande, dass es leicht ist, durch Mischen von flüssigen und festen Fetten Produkte herzustellen, die sich in ihrem Aeussern und allen physikalischen Eigenschaften durchaus nicht von Butter unterscheiden. Im Gegentheile wurde gar manche echte Butter als verfälscht betrachtet, weil ihr Geruch und ihr Aussehen auf die Anwesenheit von Talg zu deuten schien. Alle Butter aber ohne Ausnahme, selbst die beste, nimmt durch längeres Liegen an der Luft den Geruch des Talges im stärksten Maasse an und wird blendend weiss, wie dieser. Hehner und A. Angell haben nun gefunden, dass die Menge der flüchtigen Säuren im Butterfett weit grösser ist, als bisher angenommen, ferner, dass die Quantität derselben sehr constant und nahezu unabhängig ist von der Race der Kühe, dem Futter und der Bereitungsweise der Butter; auch das Alter der Butter ist hierauf ohne Einfluss. Durch Destillation der verseiften Butter mit Schwefelsäure erhielten sie in 8 Versuchen 4,8 bis 7,5 Proc. flüchtige Fettsäure; auf diese Weise konnten somit keine übereinstimmenden Resultate erhalten werden. Da alle thierischen Fette, mit Ausnahme der Butter, aus Tristearin, Tripalmitin und Triolein bestehen, so müssen dieselben, verseift und mit Schwefelsäure versetzt, zwischen 95,28 und 95,73 Proc. Fettsäuren geben. Schweineschmalz, Hammeltalg und ähnliche Fette lieferten denn auch bei direkten Versuchen bis auf 0,1 Proc. genau 95,5 Proc. unlösliche Fettsäuren, reine Butter dagegen zwischen 85,4 bis 86,2, im Mittel 85,85 Proc.; von anderer Seite wurden bis 87,5 Proc. gefunden. Eine Butter, welche über 88 Proc. Fettsäure liefert, kann somit als verfälscht bezeichnet werden. Zur Berechnung der Menge der fremden Fette ziehe man von der gefundenen Procentzahl 87,5 ab, multiplicire mit 100 und dividire mit 8 (= 95,5—87,5). Da eine Butter nie mit wenigen Procenten eines fremden Fettes, sondern wenn überhaupt mit mindestens einem Drittel verfälscht wird, so wird man kaum jemals im Zweifel bleiben, ob eine Verfälschung vorliegt oder nicht. Hehner empfiehlt nun folgendes Verfahren: Die Butter wird geschmolzen, das aufschwimmende Fett von dem im Durchschnitt 15 Proc. aus Wasser, Salz, Caseïn u. s. w. bestehenden Bodensatz abgegossen und durch ein trocknes Filter filtrirt. Man bringt nun 3 bis 4 Grm. dieses reinen Butterfettes in eine kleine Schale, fügt 50 Cubikcentim. Alkohol und 1 bis 2 Grm. reines Aetzkali zu und erwärmt auf dem Wasserbade etwa 5 Minuten lang. Nun fügt man tropfenweise destillirtes Wasser zu; entsteht hierdurch eine Trübung von ausgeschiedenem unzersetztem Fett, so erhitzt man länger, bis weiterer Wasserzusatz die Flüssigkeit nicht mehr trübt. Die klare Seifelösung wird zur Entfernung des Alkohols auf dem Wasserbade bis zur Syrupconsistenz eingedampft, sodann der Rückstand in etwa 100 bis 150 Cubikcentim. Wasser gelöst. Zu der klaren Flüssigkeit fügt man zur Zersetzung der Seife verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaktion. Hierdurch scheiden sich die unlöslichen Fettsäuren als käsige Masse ab, welche zum grössten Theile rasch zur Oberfläche steigt. Das Erhitzen wird eine halbe Stunde

lang fortgesetzt, bis die Fettsäuren zu einem klaren Oele geschmolzen sind und die saure wässerige Flüssigkeit sich fast völlig geklärt hat. Man bringt die Flüssigkeit nun auf ein gewogenes, dann angefeuchtetes dichtes Filter und wäscht Schale, Glasstab u. s. w. mit kochendem Wasser gut nach. Reagirt das Filtrat nach längerm Auswaschen mit kochendem Wasser nicht mehr sauer, so lässt man alles Wasser abtropfen und taucht den Trichter in kaltes Wasser, bis die Fettsäuren erstarrt sind. Das Filter wird nun aus dem Trichter herausgenommen, in ein gewogenes Becherglas gesetzt und im Wasserbade bis zu constantem Gewicht getrocknet, dann gewogen. —

Um Butter auf beigemengte thierische Fette zu prüfen, soll man nach P. Jaillard[1]) eine Probe davon zwischen zwei Glasplatten unter dem Mikroskop betrachten. Bei reiner Butter erblicke man nur Fettkügelchen, bei vorliegender Verfälschung solle man baumförmige Krystallgruppen zwischen den Fettkügelchen wahrnehmen. E. Reichardt[2]) theilt ebenfalls eine Methode der Prüfung der Butter auf Talg mit.

Eine einfache, auch dem Laien leicht zugängliche Methode, um Verfälschungen der Butter mit Wasser, Kochsalz und fremden Fetten zu erkennen, hat O. Bach[3]) in folgender kurzen Anweisung gegeben: „Die zur gedachten Untersuchung nöthigen Apparate bestehen nur in einem Probirglase, sowie in einem Thermometer. Als Reagens dient eine Mischung von 3 Raumtheilen Aether und 1 Raumtheil Alkohol von 95°. — Von der zu untersuchenden Butter nimmt man 1 Grm., übergiesst dieselbe in dem Probirglase mit der 20fachen Menge des Aetheralkohols und stellt das Probirglas in ein Gefäss, in welchem sich Wasser von ca. 20° C. befindet. (Wenn man den Versuch in einem auf diesen Grad erwärmten Zimmer anstellt, ist natürlich das Wasser überflüssig.) Bei dieser Temperatur wird reine Butter vollkommen gelöst und nur das in derselben enthaltene Kochsalz, welches sich am Boden des Gefässes absetzt und dessen Menge sich durch Abschätzung annähernd bestimmen lässt, sowie der in guter Butter nur in ganz geringer Menge vorkommende Käsestoff, welcher sich hauptsächlich an den Wänden des Glases festsetzt, bleiben ungelöst. Butter dagegen, die mit Schweinefett, Rinder- und Hammeltalg versetzt ist, lässt genannte Fette bei der angegebenen Temperatur ungelöst, und sind dieselben bei einem Gehalte über 10 Proc. deutlich zu erkennen. Enthält aber die fragliche Butter einen geringeren Zusatz von Fetten, so hat man nur nöthig, durch Eintauchen in Wasser zu kühlen und es wird sehr bald eine Trübung der Flüssigkeit, die von Ausscheidung der Fette

---

1) P. Jaillard, Les Mondes 1877 Août Nr. 14; Dingl. Journ. CCXXVI p. 325.

2) E. Reichardt, Arch. der Pharm. 1877 VII Nr. 4 p. 339—354; im Auszuge Dingl. Journ. CCXXV p. 213.

3) O. Bach, Koller's Neueste Erfindungen 1877 p. 135; Polyt. Notizbl. 1877 Nr. 32 p. 134; Chem. Centralbl. 1877 p. 399.

herrührt, eintreten. Reine Butterlösung kann abgekühlt werden, ohne Trübung zu erleiden. Die specielle Prüfung der einzelnen Fette verlangt complicirtere Manipulationen und muss dem Chemiker überlassen bleiben. Der Laie aber hat es in der Hand, sich durch diese Methode von der Reinheit seiner Butter überhaupt zu überzeugen." Ueber Kunstbutter gibt R. Godeffroy[1]) folgende Notizen: Da dieselbe gegenwärtig vielfach zur Verfälschung der echten Butter benutzt wird, so ist es wichtig, beide sicher zu unterscheiden. Nach Boussingault beträgt der Wassergehalt einer richtig bereiteten, gut gewaschenen und getrockneten Kunstbutter 13—14 Proc., während er bei der gewöhnlichen (Pariser) Marktbutter bis zu 18 und selbst bis zu 24 Proc. steigt. Moser fand den Wassergehalt der Kunstbutter mit 6,4 Proc. und den der (Wiener) Marktbutter mit 14,9—20,1 Proc. Was die in Aether unlösliche käsige Materie betrifft, so fand Boussingault in reiner Butter 3,13 Proc., während er aus Kunstbutter nur 1,2 Proc. erhalten konnte. Für den Schmelzpunkt der künstlichen Butter fand Moser 28° C.; für den der echten Butter 33—36° C.; er glaubt auch in der Bestimmung des Schmelzpunktes ein Mittel gefunden zu haben, durch welches man im Stande wäre, die künstliche Butter von der echten rasch und ohne besondere Umständlichkeiten zu unterscheiden. Für die Unterscheidung der echten und künstlichen Butter ist demnach die Schmelzpunktsbestimmung ein gewiss nicht zu unterschätzendes Mittel; anders verhält es sich aber bei der Erkennung der Verfälschung echter Butter mit künstlicher. Für letztere ist bis jetzt kein sicheres und leicht auszuführendes Mittel gefunden worden. Wohl haben Arthur Angell und J. W. Gatehouse einige Anleitungen zur Untersuchung der Butter gegeben, allein sie sind theils zu umständlich, theils ungenügend. O. Kunstmann empfiehlt die zu untersuchende Butter in ein 3 Millim. breites Dochtstückchen einsaugen zu lassen, letzteres anzuzünden, nach 1—2 Min. die Flammen auszulöschen und die dann aus den Dochten aufsteigenden Dämpfe auf ihren Geruch zu prüfen. Man erkenne es sofort, ob die Butter rein oder verfälscht sei, nur bei einer mit Schweinefett verfälschten Butter sei der Geruch des sich entwickelnden Dampfes weniger intensiv. Dies sind, kurz zusammengefasst, die wenigen Versuche, welche bis jetzt zur Erkennung der Verfälschung der Butter bekannt sind. Henry A. Mott[2]) lieferte eine vollständige Geschichte der Darstellung der Kunstbutter. Bemerkungen über die Fabrikation derselben gab ferner Touaillon[3]). Mit demselben Gegenstande gaben sich ferner ab Husson[4]) und Jones[5]). Die *Industrie-*

1) R. Godeffroy, Arch. der Pharm. (3) Bd. 10 p. 146; Industrie-Blätter 1877 Nr. 14 p. 126; Dingl. Journ. CCXXIV p. 204; Chem. Centralbl. 1877 p. 319; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 156.

2) Henry A. Mott, Americ. Chemist VII Nr. 6 p. 233; Monit. scientif. 1877 Nr. 430 p. 1082.

3) Touaillon, Uhland's Maschinen-Constrakteur 1877 Nr. 17 p. 223.

4) Husson, Bullet. de la soc. d'encouragement 1877 Decbr. p. 732.

5) Jones, The Analyst 1877 Nr. 14 p. 19; 15 p. 37.

Blätter[1]) bringen eine erschöpfende Schilderung der Bereitung des Oleomargarin's.

M. Nencki[2]) theilt mit, dass bei einer Untersuchung, welche Nadina Sieber in seinem Laboratorium über die Zusammensetzung des Roquefortor Käses[3]) ausgeführt hat, neben Ammoniak, Amylamin, Fettsäuren, Tyrosin, Leucin und peptonartigen Substanzen noch ein gelblich gefärbtes Oel von scharf brennendem Geschmack, neutraler Reaktion und dem specifisch modrigen Schimmelgeruch des genannten Käses erhalten wurde, welches indess nicht genauer untersucht werden konnte.

Literatur über Milch, Butter und Lebensmittelprüfung.

1) N. Melnikoff, Erzeugung der künstlichen Butter. Mit 14 Holzschnitten und 2 Tafeln. St. Petersburg 1877. Verlag des Polytechn. Journales.

Eine in russischer Sprache abgefasste (der Redaktion des Jahresberichtes d. 20 Aug. 1877 zugegangene) ausführliche Beschreibung der Fabrikation von Kunstbutter.

2) W. Kirchner, Beiträge zur Kenntniss der Kuhmilch und ihrer Bestandtheile nach dem gegenwärtigen Standpunkte wissenschaftlicher Forschung, Dresden 1877. Schönfeld.

3) Butter, its Analysis and Adulterations, specially treating on the Detection and Determination of Foreign Fats. By Otto Hehner and Arthur Angell[4]). Second Edition. London 1877. J. and A. Churchill.

4) Einfache Methoden zur Prüfung wichtiger Lebensmittel auf Verfälschungen. Bearbeitet von K. Birnbaum (Prof. der Chemie in Karlsruhe), Karlsruhe 1877. Fr. Gutsch.

In dem vorliegenden Buche bespricht der Verf. die Untersuchung von Mehl, Brot, Milch, Butter, Wein, Weingeist, Fruchtsäften, Zucker, Kaffee, Thee nach Methoden, welche deren Ausführung auch einem Nichtchemiker gestatten.

5) Die wichtigsten Nahrungsmittel und Getränke, deren Verunreinigungen und Verfälschungen. Praktischer Wegweiser zu deren Erkennung von Oscar Dietzsch (Chemiker des Gewerbemuseums in Zürich), 2. vermehrte und verbesserte Auflage. Zürich 1878. Orell Füssli & Co.

Ein sehr zu empfehlender Beitrag zur erfolgreichen Bekämpfung des socialen Uebels der Verfälschung der Lebensmittel.

---

1) Industrie-Blätter 1877 Nr. 24 p. 219; 26 p. 233; 27 p. 244; 28 p. 250.

2) M. Nencki, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 1032; Chem. Centralbl. 1877 p. 469; Chemic. News 1877 XXXV Nr. 917 p. 263.

3) Vergl. Jahresbericht 1863 p. 552; 1868 p. 597.

4) Die im vorigen Jahre (Jahresbericht 1876 p. 901) von dem pharm. Kreisverein Leipzig ausgeschriebene Preisfrage, die Prüfung der Kuhbutter betr., ist von den Verff. obiger Schrift gelöst worden.

6) Wider die Nahrungsfälscher! Zeitschrift. Organ des Untersuchungsamtes für Lebensmittel etc. in Hannover. 1878. Verlagshandlung von Th. Schäfer.

Die *erste* Nummer des Organs des Untersuchungsamtes für Lebensmittel in Hannover bringt einen sehr beachtenswerthen Aufsatz des Chemikers des Untersuchungsamtes Dr. Skalweit über Natur- und Kunstwein, aus welchem sich ergibt, dass ein grosser Theil der Weissweine aus Hannover, welche dem Amte zur Untersuchung übergeben wurden, gallisirt war.

7) Maassregeln gegen Verfälschung der Nahrungsmittel von A. Löbner (Rathsreferendar in Chemnitz); Chemnitz 1877. Ed. Focke.

8) Chevallier, A., et E. Baudrimont, Dictionnaire des altérations et falsifications des substances alimentaires, médicamenteuses et commerciales, avec l'indication des moyens de les reconnaitre. 5. éd. In 8 avec de nombreuses figures et tableaux dans le texte. Paris 1877. Asselin.

Technologie des Wassers.

α) *Anwendung und Reinigung des Wassers.*

Ferd. Fischer[1]) (in Hannover) präcisirte die Anforderungen, die an ein zu häuslichen Zwecken bestimmtes Wasser zu stellen sind. A. Pavesi und E. Rotondi[2]) untersuchten das Trinkwasser der Stadt Mailand. Gustav Bischof[3]) fand bei Versuchen über die der Fäulniss fähige organische Substanz im Trinkwasser, dass dieselbe von Bacterien herrührt, welche durch seine Wasserreinigungsmethode (Filtriren durch Eisenschwamm) vollständig beseitigt werden können. J. P. Dahlem[4]) stellte Versuche an über die Qualitätsbestimmung der organischen Stoffe im Brauch- und Trinkwasser. W. Dittmar und H. Robinson[5]) beschäftigten sich mit der nämlichen Frage und suchten die einzelnen organischen Stoffe im Wasser quantitativ zu bestimmen.

Die Wasserleitungsröhren der meisten Privatabzweigungen der Wiesbadener Wasserleitung waren, wie Ingenieur C. Muchall[6]) berichtet, in Bleiröhren hergestellt, die inwendig mit einem Ueberzug von Schwefelblei versehen waren. Seit Mitte 1875 werden jedoch alle

---

1) Ferd. Fischer, Dingl. Journ. CCXXIII p. 517, 589.

2) A. Pavesi und E. Rotondi, Studii chimico-idrologici sulle aque potabili della citta di Milano. Milano 1876. Ulrico Hoepli (im Auszuge Dingl. Journ. CCXXV p. 86).

3) Gust. Bischof, Chemic. News 1877 XXXVI Nr. 919 p. 2.

4) J. P. Dahlem, Dingl. Journ. CCXXV p. 201.

5) W. Dittmar und H. Robinson, Chemic. News 1877 XXXVI Nr. 221 p. 26.

6) C. Muchall, Journ. f. Gasbeleuchtung 1876 p. 85; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 246.

neuen Leitungen, soweit dieselben von der Verwaltung des Wasserwerks gelegt werden, also bis an den Wassermesser, nur noch in schmiedeeisernen Röhren ausgeführt, die auf 20 Atmosphären geprüft und ebenso wie die Hauptröhren aussen und innen gut getheert sind. Nachtheile irgend welcher Art bezüglich dieser Röhren sowie Undichtigkeiten, haben sich bis jetzt noch in keiner Weise ergeben. Die Gründe, weshalb von der weitern Verwendung des Bleirohres, trotz mancher Vortheile desselben, vollständig abgesehen wurde, sind folgende: Zunächst hat sich herausgestellt, dass die unvermeidlichen Stösse in den Leitungen in nachtheiliger Weise einwirkten und dies umsomehr, als die Wandstärke der Röhren so häufig ungleichmässig ist, wodurch nach und nach ein Aufweiten und schliesslich ein Reissen einer solchen schwachen Stelle herbeigeführt wird. Weiter erwies sich das Blei selbst zuweilen als längsrissig, sowie als körnig und spröde, so dass Querrisse im vollen Metall vorkommen konnten. Ein erheblicher Grund lag ferner in der Beobachtung, dass das Bleirohr an den Stellen, wo dasselbe nachträglich hergestellte Haupt- oder Seitenkanäle kreuzte, leicht beschädigt wird, indem dasselbe durch das Setzen des gelockerten Bodens mitgenommen und durchgebogen wird, und sich nun auf Kosten der Wandstärke an irgend einer nächsten schwachen Stelle verlängert, an welcher dann auch schliesslich der Riss resp. Bruch eintritt. Wenn dem auch durch besondere Vorsichtsmaassregeln in etwas vorgebeugt werden kann, so hat das doch insofern seine Weitläufigkeit, als in der Regel die Verwaltung des Wasserwerkes und die des Kanalbaues nicht in einer Hand liegt. Wäre dies der Fall, was auch noch aus anderen Gründen zu wünschen, so würde sicherlich manchem Rohrbruch und mancher Undichtigkeit vorgebeugt werden können. Als ein weiterer Uebelstand haben sich die Löthstellen herausgestellt, auf die ein grosser Theil aller Undichtigkeiten zurückzuführen ist. Soll eine Löthstelle gut und haltbar ausgeführt werden, so müssen die beiden zu verbindenden Rohrenden vor Allem sauber abgeschabt und von jedem Schmutz gesäubert sein. Es ist dies eine Forderung, die von einem gewissenhaften Arbeiter gewiss unschwer zu erfüllen ist, auch wenn er in einem nassen, schmutzigen Rohrgraben steht, allein bei einem etwas weniger achtsamen Arbeiter dürfte das nicht der Fall sein, und ist hierin vornehmlich der Grund zu erblicken, weshalb so viele Löthstellen mangelhaft ausgeführt werden. Man ist eben gar zu sehr von der persönlichen Aufmerksamkeit und Geschicklichkeit des Arbeiters abhängig, was bei dem Verlegen von schmiedeeisernen Röhren nicht in demselben Maasse der Fall ist. Endlich gesellte sich zu Allem, wenn auch erst in zweiter Linie, die Erwägung, dass schmiedeeisernes Rohr gegenwärtig bei Weitem billiger ist, als solches aus Blei. Kurz, in Wiesbaden sind mit Bleiröhren nichts weniger als günstige Resultate erzielt worden, vielmehr hat sich dies Material als unzuverlässig herausgestellt und ist in erster Linie Ursache des stattfindenden Wasserverlustes. Allerdings wird das Bleirohr in den tiefer gelegenen Stadttheilen Wiesbadens mit 7 bis 8 Atmosphären

Druck stark beansprucht, doch ist nicht beobachtet worden, dass sich an höher liegenden Punkten mit 3 bis 5 Atmosphären erheblich weniger Anstände gezeigt hätten, so dass der etwa zu erhebende Vorwurf, die Wandstärke der Bleiröhren sei zu gering gewesen (entspr. $3^3/_4$ Pfd. pro Mtr. $^3/_4$zölliges Rohr) als nicht gerechtfertigt erscheinen würde.

Von den Herren Wirth & Co. in Frankfurt a. M. ging der Redaktion eine kleine Brochüre zu, in welcher ein Präparat von E. Bohlig[1]) (in Eisenach) zur Reinigung von Wasser aller Art, namentlich aber von Kesselspeisewasser empfohlen wird. In dieser Brochüre wird zunächst ein Ueberblick über die bisher versuchten Mittel zur Verhütung des Kesselsteins gegeben und constatirt, dass keines derselben befriedige. Es werden dann als Bedingungen, denen ein gutes Mittel zu entsprechen habe, folgende aufgestellt. 1. Das Reinigungsmittel muss alle kesselsteinbildenden Stoffe im Wasser beseitigen. 2. Es muss im Wasser so gut wie unlöslich sein, damit ein Ueberschuss nicht verloren geht und die so lästige Aufsicht erspart wird. 3. Der Niederschlag muss sich leicht und rasch absetzen, so dass nur kleine Reinigungsbehälter nöthig sind. 4. Der Niederschlag muss so vollständig sein, dass man das Wasser nicht mehr zu filtriren braucht. 5. Das gereinigte Wasser darf keinerlei schädliche Bestandtheile mehr enthalten, welche die Kesselbleche oder sonstige Metalltheile angreifen. 6. Das Mittel muss so billig sein, dass man auch die härtesten Wasser noch mit Vortheil reinigen kann.

Diesen Anforderungen soll nun das neue, von E. Bohlig erfundene Magnesia-Präparat entsprechen, dessen Zusammensetzung derart ist, dass es für jedes gewöhnliche Wasser passt und, wo es aussergewöhnliche Umstände erfordern sollten, leicht demselben angepasst werden kann. Die Magnesia, heisst es u. A., zersetzt wie der Kalk die Bicarbonate von Calcium, Magnesium und Eisen, sie fällt sowohl Thon- als Kieselerde und andere ähnliche Bestandtheile aus jedem diese Stoffe enthaltenden Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig aus. Das neue Präparat zersetzt aber nicht blos den Kalk und die kohlensaure Magnesia, sondern auch den Gyps, also alle Stoffe, die im gewöhnlichen Wasser vorkommen: es ist somit ein wirkliches Universalmittel. Die Niederschläge werden sofort flockig und setzen sich mit grösster Leichtigkeit ab, so dass das Wasser nach kurzem Stehen völlig klar ist. Die Magnesia ist im Wasser so wenig löslich, dass 1 Theil bis 55,000 Theile Wasser erfordert, um sich darin aufzulösen. Durch diese höchst wichtige Eigenschaft wird es möglich, das Reinigungsmittel dem betreffenden Wasserbehälter auf längere Zeit im Voraus beizugeben. Der Ueberschuss setzt sich immer wieder und zwar mit vermehrter Schnelligkeit, weil die Niederschläge immer dichter werden. Der grosse Vortheil, welcher hieraus entspringt, ist einleuchtend.

---

1) E. Bohlig, Deutsche Industriezeit. 1877 p. 297; Bayer. Bierbrauer 1877 Nr. 19 p. 280; Polyt. Notizbl. 1877 p. 228; Chem. Centralbl. 1877 p. 548.

Während z. B. beim Kalk und beim Chlorbarium, weil sie im Wasser löslich sind, jeder Ueberschuss ängstlich vermieden werden muss, wenn das Reinigungsmittel nicht selbst zur Quelle der gefährlichsten Verunreinigung werden soll, ist bei der Magnesia ein Ueberschuss vollkommen unschädlich. Das Magnesia-Präparat, welches Metalle nicht angreifen kann, schützt die Kesselwände gegen den Rost, beseitigt alten Kesselstein und hält alle Metallflächen blank. Die beim Kesselstein und bei mangelhafter Reinigung der Kessel eintretenden Gefahren fallen bei dem neuen Mittel ganz weg. Die Ersparniss an Reinigungs- und namentlich an Reparaturkosten ist eine sehr erhebliche, weil die Kessel weder durch Rost noch durch ätzende Stoffe angegriffen werden. Am wichtigsten ist aber die Ersparniss an Kohlen, welche in der Weise noch bei keinem andern Mittel erreicht wurde. Das neue Mittel ist bei den meisten Wassern mehr als 6 Mal so wirksam als Chlorbarium oder genauer, 20 Theile Magnesia sind gleich 131 Theilen Chlorbarium, weil die Kohlensäure des Wassers mit zur Verwendung kommt, und da es nur ca. 35 bis 40 Pfg. pro Kilo kostet, auch weniger Arbeit und Anlagekapital erfordert, so sei es immer noch 4 Mal billiger als das de Haen'sche, abgesehen von der übrigen Mehrersparniss. Nimmt man an, dass eine Pferdekraft täglich durchschnittlich 500 Liter Wasser verbraucht, so betragen die Kosten der Reinigung pro Pferdekraft täglich je nach dem Kalkgehalt des Wassers 3 bis 4 Pf.

Die Reinigung des Wassers mittelst des neuen Präparats ist eine sehr einfache. Ein Behälter, welcher den Bedarf für einen Tag oder eine längere Zeit fasst und auf dem Kessel sitzen kann, wird mit dem zu reinigenden Wasser gefüllt und die nöthige Menge Präparates beigegeben. Die Speisepumpe oder der Injektor kann das gereinigte Wasser direkt diesem Behälter entnehmen. Man rührt das Wasser mit dem Präparat etwas um, und nach kurzer Zeit ist dasselbe selbst bei gewöhnlicher Temperatur gereinigt. Rascher vollzieht sich der Hergang, wenn man ein Dampfrohr unten in den Behälter münden lässt und das Wasser vorwärmt, das Präparat dabei zugleich umrührend. Es empfiehlt sich dies vorzugsweise dann, wenn man Präparat im Voraus für mehr Wasser als eine Füllung einlegt; es genügt, wenn man während des Wasserpumpens Dampf einströmen lässt. Der Kostenersparniss wegen wird das Präparat je nach der Art des Wassers etwas verschieden dargestellt. Die Reinigung durch das neue Mittel geht bei Erwärmung in $^1/_2$ Stunde vor sich, während sie beim de Haen'schen 6 bis 7 Stunden erfordert. In Folge dessen ist die ganze Reinigungsanlage sehr wenig kostspielig; man braucht an den bestehenden Einrichtungen fast nichts zu ändern, zum Betrieb genügen die vorhandenen Wasser- und Speisepumpen. Jede hölzerne Kufe ist hinreichend für den Zweck, und sie kann an einem beliebigen Orte aufgestellt werden. Wer das de Haen'sche Verfahren bereits anwendet, hat gar keine Aenderung zu machen. Von ganz besonderm Werth ist, dass jede Aufsicht überflüssig wird, und auch der ungeschickteste Heizer nach einmaliger Anweisung die

Reinigung allein besorgen kann. Das Magnesia-Präparat wird in Quantitäten von 10, 20, 50 und 100 Kilo ausschliesslich von Wirth & Co. Maschinen- und Patentgeschäft in Frankfurt a. M., geliefert.

F. Fischer[1]) (in Hannover) prüfte vorstehendes Verfahren (mit Berücksichtigung der Wasserreinigungsmethode von E. de Haen)[2]). Der Veröffentlichung darüber entnehmen wir das Folgende: Das „Magnesiapräparat" wird angeblich dem Speisewasser genau angepasst, schützt die Kesselwände gegen Rost, beseitigt alten Kesselstein, hält alle Metallflächen blank etc. Fischer untersuchte nun ein Speisewasser, sowie das für dasselbe bezogene Präparat. Für das Speisewasser ergab sich folgende Zusammensetzung:

Kohlensaures Calcium	245	Milligrm.	in 1	Liter
Schwefelsaures Calcium	354	„	„ 1	„
Chlorcalcium	33	„	„ 1	„
Chlormagnesium . .	52	„	„ 1	„

Das Präparat bildet ein weisses, gröbliches Pulver von folgender Zusammensetzung:

Magnesiumoxyd . . .	71,96
Kohlensaures Magnesium	11,69
Kieselsäure	1,66
Unlösliches	4,31
Wasser	9,67
	99,29

Zum Vergleich liess sich F. Fischer eine Probe gebrannten Magnesit von Bruck in Frankenstein (Schlesien) kommen. Derselbe besteht aus

Magnesiumoxyd . . .	82,97
Kohlensaures Magnesium	7,94
Kieselsäure	2,02
Unlösliches	3,66
Wasser	3,01
	99,60

Das Magnesiapräparat ist demnach einfach gebrannter Magnesit. Dass sich Magnesit mit einer Gypslösung in kohlensaures Calcium und schwefelsaures Magnesium umsetzt, wurde schon von Mitscherlich angegeben, und Findeisen gründete auf diese Umsetzung bereits ein Verfahren zur Herstellung von Bittersalz. Magnesiumoxyd entzieht offenbar den Bicarbonaten des Speisewassers Kohlensäure und zersetzt sich dann mit den übrigen Calciumverbindungen. Es wurde nun 1 Liter des Wassers mit 300 Milligrm. des Präparats gut geschüttelt; die Flüssigkeit war selbst nach 15 Stunden noch nicht völlig klar. Ferner wurden 3 Liter Wasser mit 1 Grm. Magnesia 10 Minuten geschüttelt,

1) F. Fischer, Dingl. Journ. CCXXVI p. 94; Bayer. Industrie- und Gewerbebl. 1877 p. 248; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 423; Thonindustrie-Zeit. 1877 Nr. 50 p. 401; Berg- und hüttenm. Zeit. 1877 Nr. 45 p. 396.

2) Jahresbericht 1873 p. 722; 1874 p. 821; 1875 p. 914.

nach 5 Minuten 200 Cubikcentim. abfiltrirt und auf Kalk geprüft. 1 Liter enthielt noch 206 Milligrm. Kalk, nach ferneren 15 Minuten 182, nach 1 Stunde 171, nach 15 Stunden 119, nach 2 Tagen noch 53 Milligrm. Kalk und 146 Milligrm. Magnesia. Obgleich also ein Ueberschuss an Magnesia angewendet wurde, war der Kalk selbst nach 2 Tagen nicht völlig entfernt. Ferner war etwas mehr Magnesia in Lösung gegangen, als dem gefällten Kalk, der nicht als Bicarbonat vorhanden war, entspricht (157 — 53 = 104 Milligrm. Kalk entsprechen 74 Milligrm. Magnesia). Nun wurde 1 Liter mit 150 Milligrm. Magnesiapräparat 15 Minuten unter langsamem Einleiten von Kohlensäure auf 90 bis 100° erhitzt. Nach 15 Minuten Stehen enthielt 1 Liter noch 167 Milligrm. Kalk, nach ferneren 30 Minuten 151 und nach 15 Stunden noch 122 Milligrm. Kalk. Die Einwirkung war also durchaus ungenügend. Ferner wurde 1 Liter mit 2 Grm. Magnesiapräparat 20 Minuten auf 90 bis 100° erhitzt; selbst nach 30 Minuten Stehen war die Flüssigkeit nicht völlig klar. Nach einstündiger Einwirkung erhielt 1 Liter noch 54 Milligrm. Kalk, nach 12 Stunden nur noch Spuren Kalk, dagegen 208 Milligrm. Magnesia. Ebenfalls unter langsamem Einleiten von Kohlensäure wurde jetzt 1 Liter Wasser mit 5 Grm. Magnesiapräparat 10 Minuten zum Sieden erhitzt. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthielt nur noch Spuren von Kalk. Derselbe Versuch mit gebranntem Magnesit, von Bruck ausgeführt, gab dasselbe Resultat. Hiernach ist zur völligen Reinigung ein grosser Ueberschuss an Magnesia erforderlich, da nur das staubfeine Pulver rasch zur Wirkung kommt, während die Hauptmenge der Magnesia nur sehr langsam sich an der Umsetzung betheiligt. Zum Vergleich wurde schliesslich 1 Liter desselben Wassers mit Kalkwasser bis zur schwach alkalischen Reaktion, dann mit 600 Milligrm. kohlensaurem Natrium versetzt und auf 80 bis 90° erhitzt. Die Flüssigkeit war nach 10 Minuten völlig klar; 1 Liter derselben enthielt 21 Milligrm. Kalk und nur Spuren von Magnesia. Die Reinigung war also durchaus befriedigend. Die Versuche wurden noch mit einem zweiten Wasser ausgeführt, welches auf 1 Liter enthielt:

Kohlensaures Calcium .	525 Milligrm.
Schwefelsaures Calcium	214 „
Chlormagnesium . . .	145 „
Schwefelsaures Natrium	298 „

Das dafür bezogene Magnesiapräparat hatte folgende Zusammensetzung:

Magnesiumoxyd . . .	80,02
Kohlensaures Magnesium	10,09
Kieselsäure, Unlösliches .	4,18
Wasser	5,11
	99,40

Obgleich dieses Wasser wesentlich verschieden von dem ersten ist, wurde also doch dasselbe Präparat eingeschickt, und zwar offenbar wieder gebrannter Magnesit. Es wurde nun 1 Liter des Wassers mit

400 Milligrm. der betreffenden Magnesia gut geschüttelt; nach 2 Stunden abfiltrirt, enthielt 1 Liter noch 196 Milligrm. Kalk. Ferner wurde 1 Liter mit 5 Grm. Präparat 5 Minuten gut umgeschüttelt, dann ruhig hingestellt. Die Flüssigkeit zeigte selbst nach 2 Stunden kaum den Anfang einer Klärung. Abfiltrirt enthielt 1 Liter noch 101 Milligrm. Kalk. Nun wurde 1 Liter mit 150 Milligrm. Magnesiapräparat unter langsamem Einleiten von Kohlensäure zum Sieden erhitzt; 1 Liter enthielt noch 347 Milligrm. Kalk. Mit 5 Grm. Magnesia in gleicher Weise 5 Minuten gekocht, enthielt 1 Liter nur noch Spuren von Kalk, dagegen 377 Milligrm. Magnesia. Also war auch hier wieder ein starker Ueberschuss zur Fällung des Kalkes erforderlich. 136 Grm. schwefelsaures Calcium erfordern zur Zersetzung 40 Grm. Magnesiumoxyd, 106 Grm. kohlensaures Natrium und 208 Grm. Chlorbarium. Da in der Praxis kaum mehr als 50 Proc. des Präparats allmälig zur Wirkung kommen, Soda und Chlorbarium im Handel meist 80procentig sind, so ergeben sich 80 Grm. Magnesia, 132 Grm. Soda und 260 Grm. Chlorbarium. 100 Kilo Magnesiapräparat kosten nach den vorliegenden Rechnungen 50 Mark, 100 Kilo Soda etwa 20 Mark, 100 Kilo Chlorbarium 20 Mark. Die Zersetzung von 136 Grm. schwefelsaurem Kalk würde demnach mit Bohlig's Magnesiapräparat 4,0 Pfg., mit Soda 2,7 und mit Chlorbarium 5,2 Pfg. kosten, mit gebranntem Magnesit aus Frankenstein, den Fischer nicht von dem Bohlig'schen Präparat zu unterscheiden vermag, nur 1 bis 1,2 Pfg., da 100 Kilo desselben in leicht zerreiblichen Stücken nur 12 Mark, gemahlen 15 Mark kosten. Bei einem Wasser, welches auch Chlorcalcium oder salpetersaures Calcium enthält, wird sich Chlorbarium den anderen gegenüber entsprechend günstiger, bei einem solchen, welches, wie das letzte untersuchte Wasser, Alkalisulfate enthält, aber ungünstiger stellen. Die Reinigung mit Kalk und Chlorbarium geht am schnellsten vor sich, wenig langsamer die mit Soda, während die mit Magnesit die längste Zeit in Anspruch nimmt. Zu berücksichtigen ist ferner, dass bei der Reinigung nach de Haën und mit Soda die Magnesia grösstentheils entfernt wird, bei der Reinigung nach Bohlig mit Magnesit dagegen wesentliche Mengen derselben in Lösung gehen. Die mehrfach beobachteten schädlichen Wirkungen dieser Lösungen auf die Kesselwände lassen die Anwendung dieser Reinigung nicht unbedenklich erscheinen. Unter Umständen sei aber die Reinigung mit gebranntem Magnesit, nicht mit dem 3 bis 4 Mal so theuern Bohlig'schen Präparat, der grossen Billigkeit wegen gewiss beachtenswerth.

Gegen die abfällige Kritik seines Verfahrens durch F. Fischer äussert sich E. Bohlig[1]). Das Wesentlichste seiner Entgegnung ist Folgendes: 1) Es gehöre kein Ueberschuss von seinem Präparat dazu, um die von ihm angegebene Wirkung auf die Kalkverbindungen hervorzubringen. Der Process verlaufe völlig glatt. Das praktische Wir-

1) Deutsche Industriezeit. 1877 p. 467.

kungsäquivalent seines Mittels ist = 50 gegen 327 des Chlorbarium, d. h. 50 Theile seines Mittels zersetzen genau so viel Gyps wie 327 Theile Chlorbarium (käufliche Waare). 2. Die Ausfällung des Kalkes aus allen seinen Verbindungen ist eine so vollständige, dass, wenn nach seiner Angabe gearbeitet wird, die gereinigten Wässer mit oxalsaurem Ammon kaum eine Veränderung zeigen. 3. Da sich Magnesit mit Gyps direkt in keiner Weise umsetzt, so liegt es auf der Hand, dass ersterer als Wasserreinigungsmittel in keiner Weise verwendbar ist. Ebenso begreiflich wird es aber sein, dass die blosse Anwendung von geglühtem Magnesit nur in ganz bestimmten Fällen die erwünschten Resultate geben kann. Das genaue Einhalten seiner Anweisung, welche der vorangehenden Wasseranalyse sich anpasst, sei unerlässlich, so nebensächlich es erscheinen mag. 4. Beim Einhalten seiner Vorschrift, welche das Ergebniss zahlreicher Versuche ist, geht stets nur so viel kohlensaure Magnesia mit in das gereinigte Wasser, als nöthig ist, um demselben eine mild alkalische Reaktion zu ertheilen. Dadurch wird mit Sicherheit dem Angreifen des Metalls vorgebeugt. Der aus den verschiedensten Kesseln gezogene Schlamm ist in der That stets rein weiss und bis auf Spuren eisenfrei. 5. Bei einem Verkaufspreis des Mittels von 35 bis 40 Mark, welcher für kleine Sendungen incl. Wasseruntersuchung und sonstigen Unkosten als höchster Satz festgesetzt wurde (nicht 50 Mark), ist trotzdem die Reinigung nach seiner Methode durchschnittlich nur $^1/_4$ so theuer wie die de Haën'sche, abgesehen von der Vereinfachung, welche die neue Methode bietet. Es fällt in der That jede Arbeit und Controle vollkommen weg, was in der Praxis gewiss hoch anzuschlagen ist. Diese unbestreitbaren Thatsachen zusammen mit den praktischen Erfolgen, welche bei den verschiedensten Speisewässern bereits vorliegen, beweisen zur Genüge den Werth von Bohlig's Methode. In einer weiteren Mittheilung [1]) sucht E. Bohlig seine Methode zu vertheidigen, was F. Fischer [2]) abermals Veranlassung zu einigen Gegenbemerkungen gibt [3]).

Das Antikesselsteinmittel von J. Hauff in Feuerbach bei Stuttgart ist nach den Untersuchungen von F. Brockhoff und J. Süssenguth [4]) wesentlich eine Lösung von Aetznatron (23 Proc.) in Wasser. Der Antikesselstein von Mayer und Co. besteht nach Brockhoff [5]) aus unreinem Chlorbarium.

„Was ist: Künstliches Mineralwasser?" Unter diesem Titel beleuchtet H. Kolbe in einer kleinen Schrift (Leipzig bei

---

1) Dingl. Journ. CCXXVI p. 527.
2) Dingl. Journ. CCXXVI p. 530.
3) Ein gewisser G. theilt (Chemikerzeit. 1877 p. 328; Dingl. Journ. CCXXVI p. 642) mit, dass er mittelst Bohlig's Magnesiapräparat beim Reinigen eines Kesselspeisewassers nicht befriedigende Resultate erlangt habe.
4) Techn. und gewerbl. Mittheil. des Magdeburg. Vereins für Dampfkesselbetrieb 1876 p. 224; Dingl. Journ. CCXXIV p. 455.
5) Dingl. Journ. CCXXIV p. 456.

A. Barth) ein Obergutachten der wissenschaftlichen Deputation für das Medicinalwesen zu Berlin, in welchem ausgeführt ist, dass überall, wo die Frage zu beantworten steht, ob eine gewisse Flüssigkeit Arzneimischung als ein „künstlich bereitetes Mineralwasser" anzusehen ist, das Urtheil lediglich davon abhängig gemacht werden muss, ob das in Rede stehende Präparat nach seiner qualitativen und quantitativen Zusammensetzung einem in der Natur vorkommenden Mineralwasser so ähnlich ist, dass es als eine künstliche Nachbildung desselben gelten kann. Es wird dem entsprechend einem Urtheil des Medicinalcollegiums der Provinz Sachsen zugestimmt, welches die nachstehenden Zubereitungen a) pyrophosphorsaures Eisenwasser, b) kohlensaures Bitterwasser, c) kohlensaures Lithionwasser, d) Hämorrhoidalwasser, e) Natrokrene, f) weinsaures Kaliwasser, g) zweifach-kohlensaures Magnesiawasser, h) kohlensaures Ammoniakwasser nicht als künstliche Mineralwässer, sondern als flüssige Arzneimischungen bezeichnet, die nur von Apotheken verkauft werden dürfen. Kolbe widerspricht dieser Auffassung; er führt aus, dass auch das bekannte Sodawasser, ja dass ein grosser Theil der übrigen künstlichen Wässer vom allgemeinen Verkauf auszuschliessen seien, wenn man diese Auffassung gelten lassen wollte. Es liegt aber gewiss im allseitigen Interesse, dass diese künstlichen Wässer, auch die erwähnten erdachten Zusammensetzungen dem Publikum so leicht als möglich zugänglich bleiben, Darstellung und Verkauf derselben daher nicht auf Apotheken beschränkt werden. Es sind mehrere der künstlichen Mineralwässer auf speciellen Wunsch derer, die sie erdacht haben, von den unter der Firma Dr. Struve und Soltmann betriebenen Mineralwasser-Anstalten zuerst angefertigt und eingeführt worden; so ist das kohlensaure Bitterwasser des Dr. H. Meyer seit nahezu 50 Jahren präparirt und feil gehalten, ferner das pyrophosphorsaure Eisenwasser des Dr. Nega, welcher im Jahre 1851 die oben genannte Firma um Ausführung seiner Vorschrift ersuchte. Welch' glänzende Resultate in sanitätlicher Beziehung mit diesen beiden namhaft gemachten Wässern erzielt worden sind und erzielt werden, wenn sie, wie von dieser Firma, auf das Gewissenhafteste nach den Magistralformeln hergestellt werden, ist bekannt.

β) *Kälte- und Eiserzeugung.*

A. Terquem [1]) (in Lille) lieferte eine Abhandlung zur Theorie der Eismaschinen, hinsichtlich deren auf das Original verwiesen werden muss [2]). — Ferd. Fischer [3]) gibt eine vollständige Uebersicht der Principien und der Methoden der Herstellung von

1) A. Terquem, Compt. rend. LXXXIV p. 175; Dingl. Journ. CCXXV p. 370.
2) Vergl. C. Linde's Arbeit, Jahresbericht 1874 p. 827.
3) Ferd. Fischer, Dingl. Journ. CCXXIV p. 165.

Eis. Georg Holzner[1]) schrieb eine treffliche Abhandlung über künstlich erzeugte Kälte mit besonderer Berücksichtigung der Eismaschinen mit comprimirter Luft und der mit Ammoniak arbeitenden.

C. Vincent[2]) schlägt zur Eis- und Kälteerzeugung Chlormethyl vor. Die Eismaschine von R. Pictet[3]) (in Genf) ist nun eingehend[4]) beschrieben worden. (Zur Darstellung der schwefligen Säure wurde die Zersetzbarkeit der Schwefelsäure als besonders praktisch gefunden. In einer eisernen Retorte befindet sich eine Schicht Schwefel, auf welche ein dünner Strahl Schwefelsäure fliesst; der Schwefel wird bis auf 400⁰ erhitzt. Die sich entwickelnde schweflige Säure wird durch concentrirte Schwefelsäure von dem anhängenden Wasser und durch Baumwollfilter von dem beigemengten Schwefel befreit und dann in ein bis unter — 10⁰ abgekühltes Gefäss geleitet, in welchem sie sich condensirt und flüssig wird.)

D. L. Holden und Bruder[5]) (in Philadelphia) construirten eine Eismaschine. Das derselben zu Grunde liegende Princip besteht in der Anwendung einer nicht gefrierbaren Flüssigkeit zur Ueberführung der Kälte nach einem Behälter, worin die unter den Gefrierpunkt abgekühlte Flüssigkeit ihre Temperatur auf einen Strom atmosphärischer Luft überträgt, welcher dann in dem Gefrierbehälter seine kältende Wirkung ausübt. Vorliegendes System ist in einer grossen Brauerei in Philadelphia in Ausführung gebracht. Figur 30 (S. 842) stellt den feststehenden Kühlcylinder oder Refrigerator im horizontalen Längenschnitt dar; derselbe ist mit Filz oder einem sonstigen schlechten Wärmeleiter überzogen. In der Lage seiner Achse rotirt eine Welle *A* mit radialen Armen *B*, an deren Enden Längsrippen *C* befestigt sind. Um diese Rippen ist ganz nahe an der Cylinderperipherie ein Schlangenrohr *D* gewunden, worin eine gesättigte Salzlösung oder eine sonstige schwer gefrierbare Flüssigkeit circulirt, die aus einem geeigneten Behälter herbeigeleitet wird. Dieses Schlangenrohr, dessen Welle *A* ihre Umdrehung von irgend einem Motor erhält, steht an beiden Enden mit den hohlen Enden der Welle in Verbindung und durch deren Vermittlung mit dem Speiserohr *E* und dem Ausströmungsrohr *F*, so dass eine ununterbrochene Circulation der Salzlösung in dem Schlangenrohr unterhalten werden kann. Der Cylinder selbst wird durch eine Röhre *G* mit einer flüchtigen Flüssigkeit, wie Aether, Gasolin (Petroleumäther), Schwefelkohlenstoff o. dergl. —

---

1) Georg Holzner, Bayer. Bierbrauer 1877 Nr. 20 p. 291.

2) C. Vincent, Revue industrielle 1877 Octbr. p. 428; Dingl. Journ. CCXXVI p. 553.

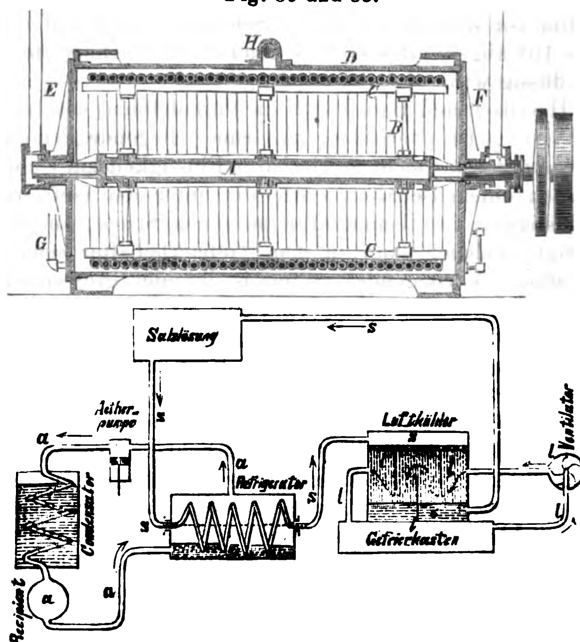
3) Jahresbericht 1876 p. 918.

4) Bullet. de la soc. d'encouragement 1876 Mai p. 265; Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVIII Nr. 4 et 5 p. 229 (Fr. Anthon — Organ des Central-Vereins für Rübenzuckerindustrie in der Oesterreichisch-Ungar. Monarchie, redigirt von Otto Kohlrausch 1877 October p. 712 — lieferte gleichfalls eine Schilderung der Eismaschine von Pictet).

5) D. L. Holden und Bruder, Scientif. Americ. 1877 Aug. p. 97; Dingl. Journ. CCXXVI p. 522.

angenommen mit Aether — gespeist, welche am Cylinderboden so hoch steht, dass der untere Theil der Schlangenrohrwindungen in dieselbe eintaucht. Das Niveau der Flüssigkeit kann an einem ausserhalb des Cylinders nach Art der Wasserstandzeiger angebrachten Glase beobachtet werden. Während nun zwei Vaccumpumpen den Cylinder, durch das Rohr H auspumpen, geht eine rasche Verdunstung der an der Oberfläche des rotirenden Schlangenrohres anhaftenden Aetherflüssigkeit vor sich, welche eine Temperaturerniedrigung der in den Windungen circulirenden Salzlösung zur Folge hat. Um jede Entweichung des Aether-

Fig. 30 und 33.

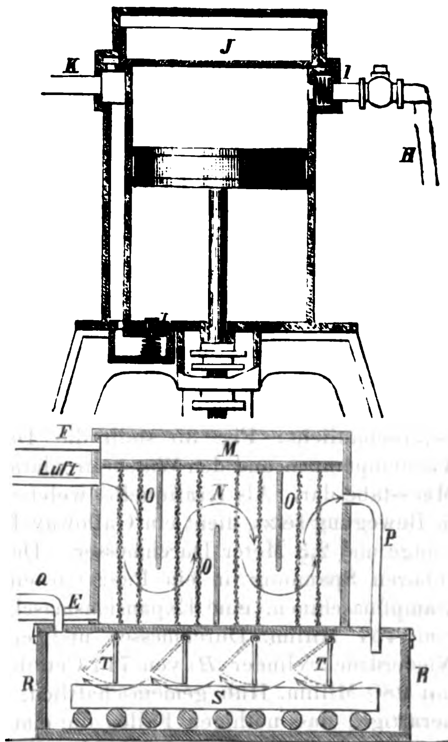


dampfes vorzubeugen, läuft die Schlangenrohrwelle an beiden Cylinderenden in Stopfbüchsen, worin die Salzlösung selbst einen hydraulischen Verschluss bildet. Die Vacuumpumpen drücken den aus dem Cylinder herbeigesaugten Aetherdampf in einen Condensator und von da als tropfbare Flüssigkeit in einen unter dem Condensator angeordneten Recipienten, während eine Circulationspumpe die gekühlte Salzlösung durch die Röhre F nach dem in Fig. 30 im Verticalschnitt dargestellten Apparat und aus diesem durch die Röhre E zurück in das Schlangenrohr schafft.

Eine der beiden Aetherpumpen ist in Fig. 31 im Verticalschnitt dargestellt. Durch das nach innen sich öffnende Ventil I und die Röhre H steht dieselbe mit dem Refrigerator (Fig. 30) in Verbindung. Das obere Ende des Pumpencylinders wird durch ein schweres tellerähnliches

Ventil *J* geschlossen, dessen Durchmesser grösser ist als der des Kolbens. Dieses Ventil spielt zwischen der Cylinderflansche, die seinen Sitz bildet, und dem darüber befindlichen Deckel. Beim Niedergang saugt der Kolben den Aetherdampf durch die Röhre *H* und das sich öffnende Ventil *I* herbei. Beim Steigen des Kolbens schliesst sich *I* und der über dem Kolben befindliche Aetherdampf öffnet, bis zu einem gewissen Grad verdichtet, das Ventil *J* und strömt durch die Röhre *K* in den Condensator. In dem Raum zwischen dem Cylinder und dem Ventil *I* bleibt eine kleine Menge verdichteten Aethers zurück, welche sich nach Vorübergang des aufsteigenden Kolbens an der Ventilkammer *I* in dem Raum unter dem Kolken verbreitet und beim Niedergang desselben durch das Bodenventil *L* in das Rohr *K* entweicht. Da ferner die eben geschliffene Kolbenfläche gegen Ende des Hubes mit der eben geschliffenen Fläche des Ventils *J* zusammentrifft, letzteres aber beim Rückgang von selbst auf der Cylinderflansche sich aufsetzt, so ist die Pumpe im Stande, ein nahezu vollkommenes Vacuum zu erzeugen, indem zwischen Ventil und Kolben kein schädlicher Raum bleibt. Im Condensator durchströmt der Aetherdampf ein Schlangenrohr, worin er durch circulirendes Wasser von normaler Temperatur abgekühlt und condensirt wird. Der flüssige Aether sammelt sich dann in dem Recipienten, um von hier aus von Zeit zu Zeit den Refrigerator Fig. 30 zu speisen. Die im Refrigerator abgekühlte Salzlösung wird, wie oben bereits erwähnt wurde, in den Apparat Fig. 32 gepumpt. Hier gelangt sie zunächst in die über dem Luftkühler *N* befindliche Vertheilungskammer *M*, deren Boden eine Anzahl Löcherreihen enthält, welche unmittelbar über einer Reihe im Raume *N* ausgespannter verticaler Scheidewände aus Drahtgewebe angeordnet sind. Die kalte Salzlösung träufelt durch die Löcher über die Drahtgewebe, welche ihr Herabfallen verzögern, langsam auf den Boden der Kammer *N* herab, während zugleich durch einen Ventilator ein Luftstrom,

Fig. 31 und 32.



dem die festen Scheidewände O einen Schlangenweg anweisen, durch die Kammer getrieben wird. Der Luftstrom nimmt die unter dem Gefrierpunkte des Wassers liegende Temperatur der Salzlösung auf und gelangt in diesem Zustande durch das Rohr P in den Gefrierkasten RR_1, wo sie je nach Stellung der Klappen T über, unter und neben den Gefrierpfannen hinstreicht, das darin enthaltene Wasser zum Gefrieren bringt und schliesslich durch die Röhre Q zum Ventilator zurückkehrt, um den nämlichen Kreislauf zu wiederholen. Die auf Walzen liegenden Pfannen werden durch eine Thür R_1 der Gefrierkammer hereingeschoben und durch die am andern Ende befindliche Thür R herausgenommen. Eine Uebersicht der beschriebenen Vorgänge gibt das Schema Fig. 33 worin die Kreisläufe der drei Stoffe, des Aethers a, der gesättigten Salzlösung s und der Luft l, leicht zu verfolgen sind. Die Stromrichtungen sind durch Pfeile angedeutet. Der Apparat, dessen Betrieb eine Dampfmaschine von 24 Pferdekraft erfordert, liefert täglich 16 Tonnen Eis. —

Siddeley und Mackay's[1]) Aether-Eismaschine wird in der *Manchester Ice-Making Company* angewendet und gründet sich, wie früher[2]) schon beschrieben, auf die Verdunstung des Aethers in einem luftverdünnten Raume und die dadurch erhaltene Temperaturerniedrigung einer concentrirten Salzlösung als Kälte übertragendes Mittel. Eine Aether-Vacuumpumpe saugt den in dem Verdunstungsbehälter erzeugten Aetherdampf ab, verdichtet und treibt ihn in einen Condensator, wo er wieder die flüssige Form annimmt, um seinen Kreislauf zu erneuern. Die ganze Fabrikanlage ist in Fig. 34 im Grundrisse veranschaulicht; Fig. 35 stellt die Dampfmaschine mit den Aether-Vacuumpumpen und den Wassercirculationspumpen nach einem grössern Maasstabe dar. Als Kraftquelle, welche den Aether und die Salzlösung in Bewegung setzt, dient ein Galloway-Dampfkessel (K) von 6,7 Meter Länge und 2,3 Meter Durchmesser. Der Dampf strömt unter 4 Atmosphären Spannung in ein Paar mit einander verbundene horizontale Dampfmaschinen, eine Expansionsmaschine mit Hochdruckcylinder (A) von 457 Millim. Durchmesser und eine Condensationsmaschine mit Niederdruckcylinder (B) von 711 Centim. Durchmesser. Beide arbeiten mit 980 Millim. Hub gemeinschaftlich, ihre Verbindung ist jedoch eine derartige, dass nöthigen Falles die eine oder die andere für sich allein in Gang gesetzt werden kann, der Betrieb also keine Unterbrechung erleidet, wenn an einer derselben eine Störung eintreten sollte. Die horizontalen, 863 Millim. im Durchmesser haltenden Aether-Vacuumpumpen (C) werden direkt von den Kolbenstangen der Dampfcylinder in Thätigkeit gesetzt und haben somit gleichfalls einen Hub von 980 Millim. Zwei Circulationspumpen (D) treiben die Salzlösung und das

---

1) Siddeley und Mackay, Engineering 1877 June p. 481; Dingl. Journ. CCXXVI p. 389.

2) Jahresbericht 1875 p. 927.

frische Wasser durch die verschiedenen Abtheilungen der Fabrik. (*E* ist die Kesselspeisepumpe, *F* die Luftpumpe, *G* der Dampfcondensator; die Röhren *k* und *l* führen zu dem Aethercondensator.)

Der Kreislauf, in welchem der Aether während des Eisbildungsprocesses begriffen ist, ergibt sich aus beistehender Skizze (Fig. 36 S. 846).

Fig. 34.

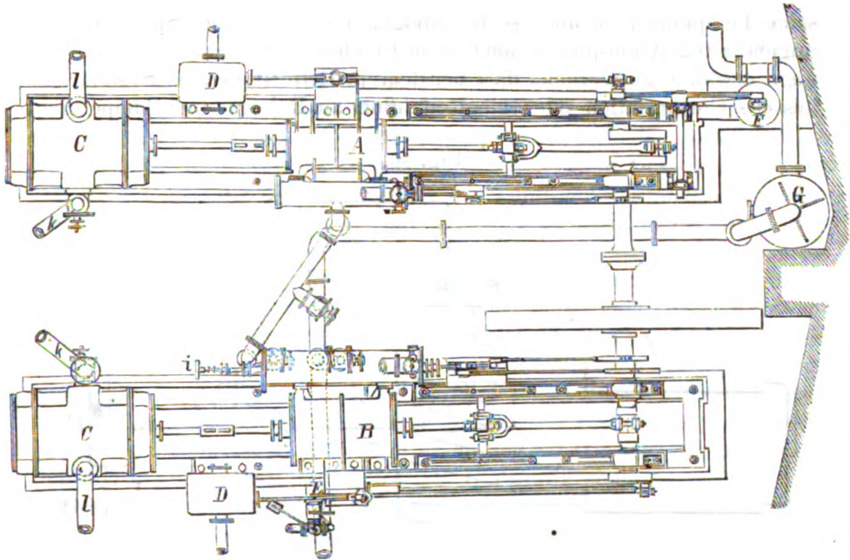
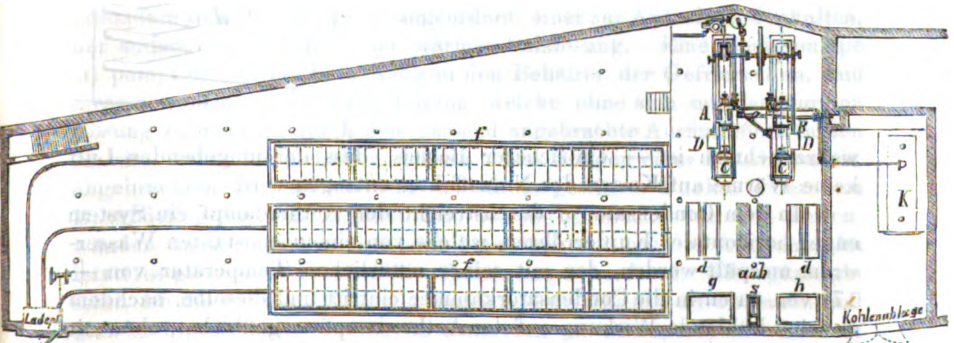


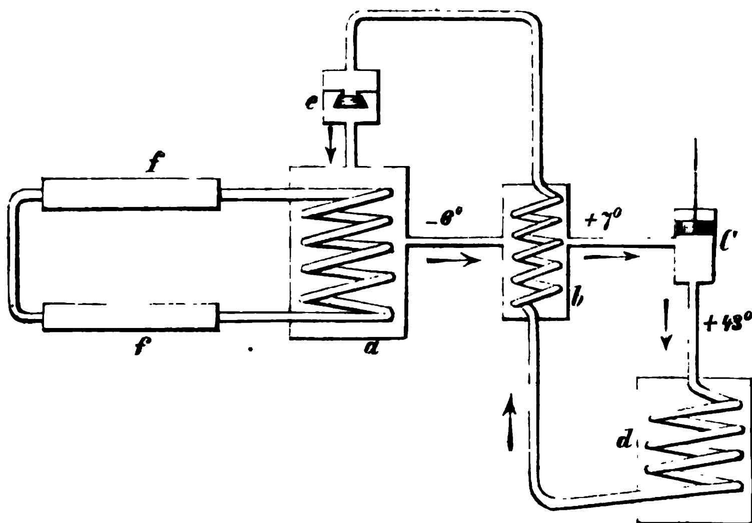
Fig. 35.



Der Refrigerator oder Verdunstungsbehälter *a*, worin die Kühlung der concentrirten Salzlösung vor sich geht, ist von einem Röhrensystem durchzogen, welches von der Lösung durchströmt wird. In Berührung mit der Aussenfläche dieser Röhren verdunstet der Aether unter einem Vacuum von ungefähr 600 Millim. Quecksilberhöhe und einer Tempe-

ratur von —6°. Auf dem Wege vom Verdunstungsbehälter *a* nach der Vacuumpumpe *C* streicht der Aetherdampf durch einen (über *a* gelegenen) Schlangenrohrbehälter *b*, durch welchen der tropfbar flüssig gewordene Aether behufs der Wiederbenutzung seinen Rückweg zu nehmen hat. Indem er der Aetherflüssigkeit einen Theil ihrer Wärme entzieht, gelangt er bis auf etwa + 7° erwärmt in die Vacuumpumpe. Beim Rücklauf des Kolbens wird der Aetherdampf comprimirt, wobei seine Temperatur bis auf + 43° steigt, und unter einer Spannung von ungefähr 0,2 Atmosphären nach dem Condensator *d* getrieben. Es verdient erwähnt zu werden, dass bei dem in Rede stehenden System eine äussere Condensation oder ein Reifanflug an Röhren und Pumpe nicht

Fig. 36.



wahrzunehmen ist — ein sicherer Beweis, dass der umgebenden Luft keine Wärme auf Kosten des Nutzeffektes entzogen wird.

In dem Condensator *d* durchstreicht der Aetherdampf ein System enger horizontaler Kupferröhren, welche von einem constanten Wasserstrom umspült werden, der mit seiner natürlichen Temperatur von + 17° von unten in die Condensatorkammer eintritt und dieselbe, nachdem er seine kühlende Wirkung auf den Aetherdampf ausgeübt hat, oben mit einer Temperatur von + 23° verlässt. Auf dem Rückweg zum Verdunstungsbehälter *a* hat der flüssige Aether ausser dem bereits erwähnten Behälter *b*, worin seine Temperatur eine erhebliche Erniedrigung erfährt, noch den Regulator *e* zu passiren — einen Sammelbehälter, welcher den Zufluss zum Verdunsten durch eine automatische Speisevorrichtung mit Ventil und Schwimmer regelt. Eine an der Seitenwand

dieses Behälters angebrachte Glasröhre zeigt den Stand des flüssigen Aethers im Innern. Zur Aufnahme des in Eis zu verwandelnden Wassers dienen drei Reihen eiserner Kästen *f*, worin die senkrechten 1 Meter langen, 1,2 Meter tiefen und 0,3 Meter breiten Gefrierzellen angeordnet sind, welche von der kalten Salzlösung umkreist werden. Um die Herausnahme der Eisblöcke zu erleichtern, sind diese Zellen nach unten etwas verjüngt. Ist einmal die Arbeit in regelmässigem Gang, so geht der Gefrierprocess in folgender Ordnung vor sich. Die bis auf —6° abgekühlte Salzlösung strömt zunächst durch einen Eiskasten Nr. 1, bei welchem der Gefrierprocess seinem Ende sich nähert, von bis auf etwa — 4,5° erwärmt nach dem Kasten Nr. 2, dann nach Nr. 3 und verlässt endlich Nr. 4 mit der Temperatur 0°. Das in Nr. 4 befindliche Wasser ist es also, welches im regelmässigen Verlauf des Processes zuerst gefriert und die äussere Schichte des künftigen Eisblockes ansetzt. Nach einer Periode, wir wollen sagen von 12 Stunden, ändert man die Stromrichtung der Salzlösung, indem man den letztgenannten Kasten von einem auf die niedrige Temperatur gekälteten Strom umkreisen lässt, dessen eigene Temperatur dadurch auf —2° steigt, und nach weiteren 12 Stunden von einem Strom, dessen Temperatur auf —5,5° herabgesunken ist. Schliesslich gibt ein Strom vom höchsten Kältegrad dem Eisblock seine Vollendung. Auf diese Weise sind plötzliche Temperaturveränderungen in den verschiedenen Stadien der Eisbildung vermieden, und es wird dadurch ein sowohl in ökonomischer Hinsicht, als auch hinsichtlich der Dauerhaftigkeit günstiges Resultat erzielt.

Um die Eisblöcke, welche von einer bis auf —6° erkalteten Salzlösung umgeben sind und daher fest an ihren Zellen haften, herausnehmen zu können, müssen die Zellen erwärmt werden. Da es aber kostspielig wäre, die umgebende Salzlösung mit zu erwärmen, so sind noch zwei besondere Behälter (*g* und *h*) angeordnet, einer zur Aufnahme der kalten, der andere zur Aufnahme der warmen Salzlösung. Eine Speisepumpe (*s*) pumpt die warme Salzlösung in den Behälter der Gefrierzellen, und zwar von oben auf die kalte Lösung, welche, ohne sich mit der warmen Lösung zu mengen, durch eine passend angebrachte Ausflussröhre in den für sie bestimmten Behälter abfliesst. Das Steigen eines im Abflussrohr angebrachten Thermometers bis zu einem gewissen Punkte dient dem Beaufsichtigenden als Zeichen, dass nun die Eisblöcke von den Zellenwänden losgeschmolzen sind und herausgehoben werden können. Ist letzteres geschehen, so wird die Speisepumpe wieder in Thätigkeit gesetzt, um die warme Salzlösung aus dem Gefrierkasten zu entfernen und gleichzeitig die kalte Lösung in denselben zurückzupumpen. Hierauf wird die Verbindung mit den Circulationspumpen wieder hergestellt und der Gefrierprocess von Neuem eingeleitet. In Folge dieser Einrichtung werden bei jeder Herausnahme einer Reihe von Eisblöcken mindestens 2 Tonnen an Kälte übertragender Salzlösung gespart. Ein anderer wichtiger Punkt ist die Produktion *klaren* Eises. Das Wasser absorbirt bekanntlich eine Quantität atmosphärischer Luft, welche beim Krystalli-

siren beseitigt werden muss. Da die Eistafeln von den äusseren Flächen aus gegen das Innere hin gefrieren, so bleibt das Wasser im mittlern Theile der Zellen bis beinahe zur Beendigung des Processes flüssig. In diesem Theile befindet sich ein Zinkrechen in fortwährend auf- und niedergehender Bewegung, bis er endlich beim Erstarren des innern Kernes oben auf dem Blocke liegen bleibt; letzteres ist dadurch ermöglicht, dass der Rechen zwar durch eine mechanische Kraft gehoben wird, jedoch vermöge seines eigenen Gewichtes niederfällt. Da auf diese Weise die Eisbildung nur langsam vor sich gehen kann, so ist der Eisblock vollkommen klar. Die Abwesenheit der Luftbläschen trägt zur Dichtigkeit des Eises bei und macht, dass dasselbe dem Schmelzen unter der Einwirkung der Luft länger widersteht. Die systematische Verlangsamung der Eisbildung setzt bei einer Produktion von 22—23 Tonnen Eis *pro Die*, wobei zu gleicher Zeit etwa 200 Tonnen Wasser in der Behandlung sich befinden, grosse und ausgedehnte Lokalitäten voraus. Der Brennstoffconsum zur Fabrikation von 8 Tonnen Eis macht 1 Tonne Kohlen aus. —

Die Schwefligsäure-Eismaschine für die künstliche Eisbahn (Glaciarium) zu Chelsea ist nun [1]) ausführlich beschrieben worden [2]). Die künstliche Eiserzeugung im Kleinen bietet dem Chemiker und Fabrikanten bekanntlich keine besondern Schwierigkeiten dar. Anders jedoch gestaltet sich die Frage, wenn es sich darum handelt, einen Eisspiegel von beträchtlicher Ausdehnung (wie z. B. das Glaciarium zu Chelsea) durch künstliches Gefrieren direkt zu erzeugen und unter Beobachtung einer hinreichend niedrigen Temperatur in einem zum Schlittschuhlaufen geeigneten Zustande zu erhalten. Zur Herstellung einer künstlichen Eisbahn sind ausser der mechanischen Triebkraft drei Dinge erforderlich: das in Eis zu verwandelnde Wasser, das Kälteerzeugungsmittel und das die Kälte auf das Wasser übertragende Medium. Letzteres ist nothwendig, weil das Gefriermittel mit dem Wasser nicht in unmittelbare Berührung gebracht werden kann. Bei der Eisbahn zu Chelsea, der einzigen bis jetzt existirenden Anstalt dieser Art, dient als solches Medium eine Glycerinlösung und als Kälteerzeugungsmittel schweflige Säure (mithin Pictet's Verfahren). Diese Säure ist bekanntlich im gewöhnlichen Zustande ein Gas von 2,212 spec. Gewicht, welches jedoch unter einem Druck von 1 Atmosphäre bei 0° oder durch Erkältung, indem man es durch ein bis —18° abgekühltes Rohr leitet, tropfbar flüssig wird. Das specifische Gewicht der schwefligen Säure als Flüssigkeit ist 1,45 [3]). Fig. 37 und 38 stellen den Eiserzeugungs-

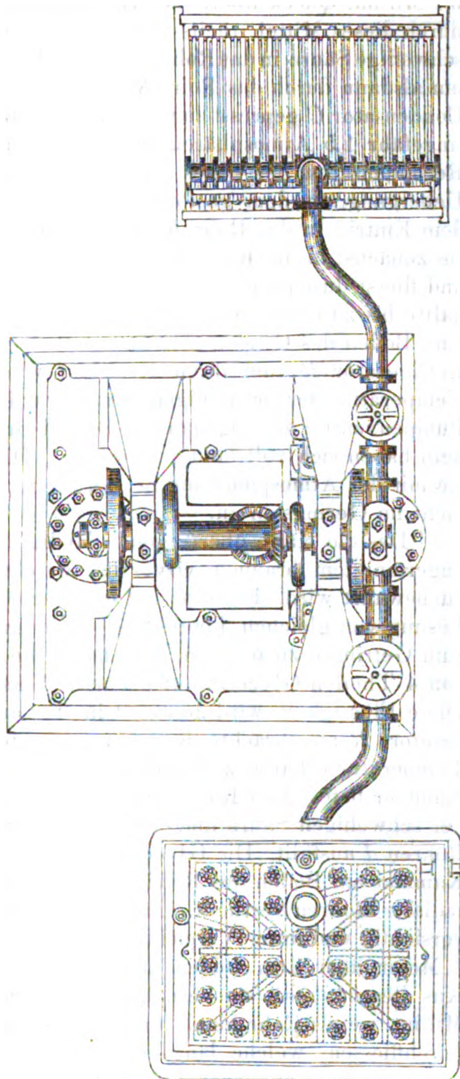
---

1) Jahresbericht 1876 p. 917 und 920.

2) Engineer 1876 XLI p. 371; Dingl. Journ. CCXXII p. 555.

3) Der Unternehmer der erwähnten Eisbahn, Hr. Gamgee, bezieht die schweflige Säure für die Zwecke seines Glaciariums aus der Schweiz und zwar in starken kupfernen Flaschen, welche einige Centner Flüssigkeit fassen. Bei einer Temperatur von —10° befindet sich die Flüssigkeit in normalem Zustande und übt keinen Druck aus.

apparat des Glaciariums zu Chelsea im senkrechten Durchschnitte und im Grundrisse dar. Man bringt die Säureflasche auf einen kleinen, mit einer Wage versehenen Rollwagen und lässt ein Quantum Flüssigkeit von gegebenem Gewichte durch die Röhre *B* in den untern Theil des Condensators *C* fliessen. Der letztere wird direkt von der Wasserleitung aus mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur gespeist. Er ist mit einem System von Doppelröhren versehen, deren jede aus einem äussern 25 Millim. weiten und einem innern 16 Millim. weiten Rohre besteht, welche einen ringförmigen Raum zwischen sich lassen. Das Wasser tritt bei *D* ein, fliesst durch die engern Röhren und erreicht den Boden des Condensators durch die aufwärts gebogenen Rohrenden. Es steigt alsdann durch den Condensator in die Höhe und verlässt denselben durch das Abflussrohr *E*. Auf diese Weise findet ein fortwährender Wasserzufluss und eine vollkommene Circulation statt. Sobald nun der Hahn *G* geöffnet wird, geht die bis jetzt noch flüssige schweflige Säure bei ihrem Eintritt in den Refrigerator *R* in Gasform über, wobei sie auf das 300fache ihres ursprünglichen Volums sich ausdehnt. Der Hahn *F* hat erforderlichen Falles die Verbindung zwischen dem Condensator und dem Refrigerator abzusperren. Das Röhrensystem des letztern besteht aus Gruppen dünner Röhren, welche von weiten Röhren *d* umschlossen sind. Die nunmehr gasförmige schweflige

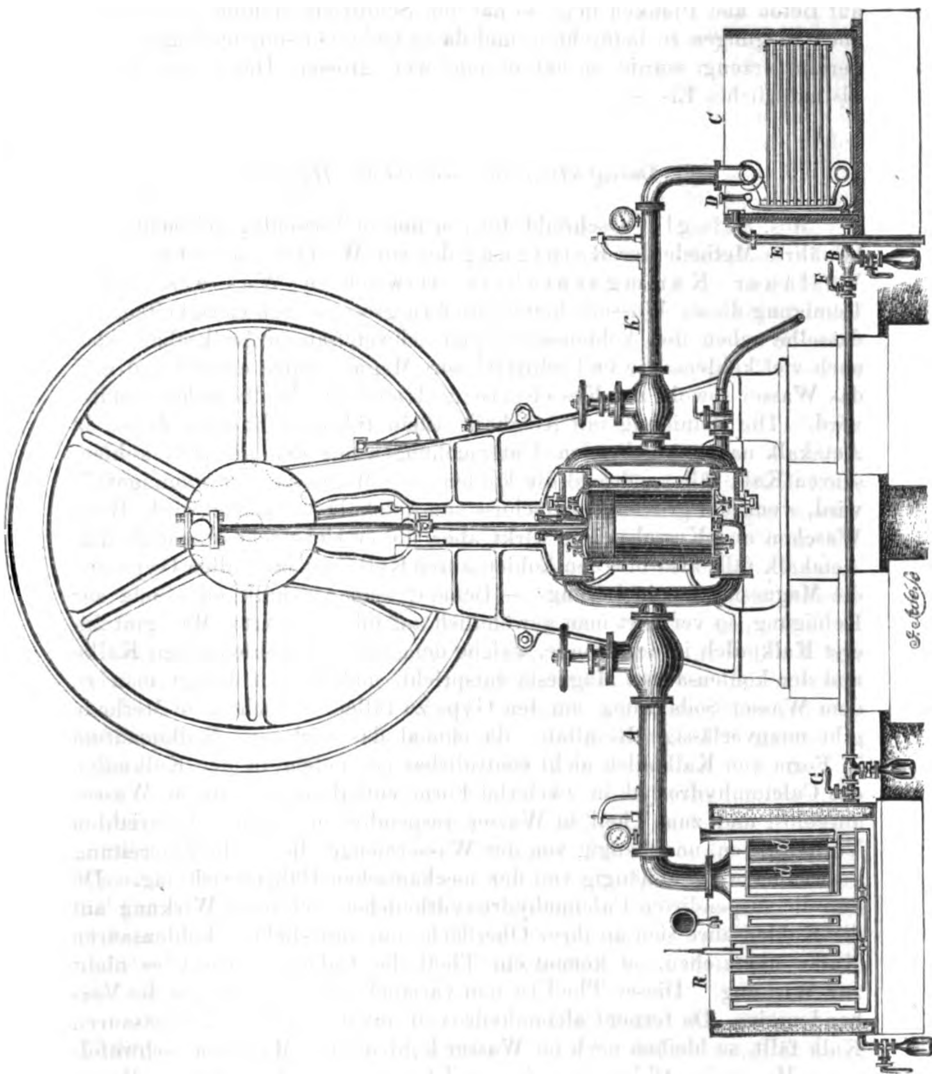

Fig. 37.

Säure steigt durch die Röhren *d* in den obern Theil des Refrigerators, wo die Röhren befestigt sind. (Jedes Pfund schweflige Säure, welches seinen Weg durch die Röhre *A* nimmt, absorbirt 170 englische Wärmeeinheiten.) Eine doppelt wirkende Pumpe, welche ein relatives Vacuum von ungefähr 50 Millim. Quecksilberhöhe erzeugt, kommt nun in Thätigkeit. Theils durch dieses Mittel, theils vermöge ihrer eigenen Spannkraft, steigt die schweflige Säure in das Rohr *A*, dessen Temperatur eine sehr niedrige ist, um alsdann durch das Rohr *K*, dessen Temperatur eine hohe ist, in den Condensator *C* gepresst zu werden. Das Manometer zeigt einen Druck von ungefähr 1,5 Atmosphären, welcher unter Mitwirkung des Wassers zur Recondensation des Gases hinreicht. Wenn die schweflige Säure, deren Uebergang von dem gasförmigen in den tropfbarflüssigen Zustand mit dem Eintritt in das Rohr *K* beginnt, in den Condensator gelangt, so tritt sie zunächst in die Kammer, worin die Doppelröhren angeordnet sind, und fliesst durch die ringförmigen Räume zwischen der einen Röhrenhälfte bis zu einem Absperrhahn, dann durch die andere Hälfte, gelangt zum Boden des Condensator und endlich von da wieder zurück in den Refrigerator *R*, um ihren Kreislauf von Neuem zu beginnen. Die Temperatur der schwefligen Säure variirt von — 6 bis — 2°. Die Pumpenventile aus sogenannter Bristol-Bronze mit gussstählernen Spindeln haben sich vollständig bewährt. Die schweflige Säure greift, da sie mit der Atmosphäre nie in Berührung kommt, die Maschinentheile nicht im Geringsten an.

Das die Kälte übertragende Medium ist eine wässerige Lösung von ungereinigtem braunen Glycerin, welche in unterirdischen Cisternen aufbewahrt wird. Dieselbe hat einen sehr niedrigen Gefrierpunkt. Eine Lösung von gleichen Theilen Glycerin und Wasser ist praktisch nicht zum Gefrieren zu bringen. In Chelsea bedient man sich einer Mischung von 4 Theilen Glycerin auf 6 Theile Wasser, welche bei —18° erstarrt. Diese Flüssigkeit wird zunächst in eine an dem obern Theile des Refrigerators *R* angebrachte Kammer gepumpt, um bis zur erforderlichen Temperatur erkältet zu werden. Sie fliesst durch die innern, an die Kammer befestigten Röhren des Refrigerators hinab. Letztere sind von der schwefligen Säure umgeben, welche, wie oben erwähnt, die weiten Röhren *d* ausfüllt. Die Glycerinlösung gelangt in eine flache gusseiserne Kammer am Boden des Refrigerators, worin sie sich durch ein System radialer Röhren vertheilt. In hinreichend erkältetem Zustande wird sie vorsichtig und unter Vermeidung heftiger Bewegung in einen ungefähr 3 Meter über dem Boden angebrachten hölzernen Behälter gepumpt. Aus diesem fliesst sie vermöge ihrer eigenen Schwere durch ein 150 Millim. weites Rohr hinab, um ein System dünner kupferner Röhren zu durchfliessen, welche längs des Bodens der Schlittschuhbahn parallel neben einander angeordnet sind. Diese Röhren besitzen einen elliptischen Querschnitt, dessen beide Achsen 76 und 22 Millim. betragen: der Raum zwischen diesen dünnen Röhren variirt zwischen 3 und 6,4 Millim. Nachdem die Glycerinlösung dieses Röhrensystem durchlaufen und ihre

erkältende Wirkung auf das umgebende Wasser des Bassins ausgeübt hat, fliesst es in den Refrigerator zurück, um in diesem von Neuem zu einer

Fig. 38.



niedrigen Temperatur abgekühlt und in den Behälter hinauf gepumpt zu werden. Während des ganzen, auf diese Weise sich wiederholenden Kreislaufes aus dem Refrigerator in den Behälter, aus diesem durch das

Röhrensystem des Bassins und von da wieder zurück in den Refrigerator variirt die Temperatur der Flüssigkeit nur wenige Grade. Das auf die beschriebene Weise künstlich erzeugte Eis der Schlittschuhbahn unterscheidet sich vortheilhaft von dem natürlichen Eis. Da es nämlich direkt auf Beton und Planken liegt so hat der Schlittschuhläufer weder Risse noch Biegungen zu befürchten, und da es bei einer sehr niedrigen Temperatur erzeugt wurde, so hat es eine weit grössere Härte und Dichte als natürliches Eis. —

γ) *Desinfection und gewerbliche Hygiene.*

Jos. Stingl[1]) beschreibt die von ihm in Vorschlag gebrachte und bewährte Methode der Reinigung des zur Wollwäscherei in der Vöslauer Kammgarnfabrik verwendeten Wassers. Die Reinigung dieses Wassers bietet insofern grössere Schwierigkeiten, als dasselbe neben den kohlensauren und schwefelsauren Kalksalzen auch noch viel kohlensaure und schwefelsaure Magnesiasalze enthält und weil das Wasser sowohl zur Kesselspeisung als auch zum Wollwaschen benutzt wird. Die Reinigung mit Aetzkalk allein führte nicht zum Ziele, da Aetzkalk nach eingehenden Untersuchungen nur den gelösten kohlensauren Kalk fällt, während die kohlensaure Magnesia erst dann gefällt wird, wenn ein grosser Ueberschuss von Aetzkalk verwendet wird. Beim Waschen und Kesselspeisen wirkt aber dieser Ueberschuss nachtheilig. Aetzkalk fällt also blos den kohlensauren Kalk und lässt allen Gyps und die Magnesiasalze in Lösung. — Benutzt man Aetzkalk und Soda zur Reinigung, so verfährt man gewöhnlich auf folgende Art: Man gibt zuerst Kalkmilch in der Menge, welche dem gelösten kohlensauren Kalke und der kohlensauren Magnesia entspricht, und hierauf bringt man zu dem Wasser Sodalösung, um den Gyps zu fällen. Auch diese Methode gibt unzuverlässige Resultate, da einmal das wirksame Kalkquantum in Form von Kalkmilch nicht controlirbar ist, indem in der Kalkmilch das Calciumhydroxyd in zweierlei Form enthalten ist: als in Wasser aufgelöst und zum Theil in Wasser suspendirt und zwar in variablen Verhältnissen, unabhängig von der Wassermenge, die zu ihrer Bereitung verwendet wird, abhängig von der mechanischen Rührvorrichtung. Da nun die suspendirten Calciumhydroxydtheilchen bei ihrer Wirkung auf die Kohlensäure sich an ihrer Oberfläche mit unlöslichem kohlensauren Kalke überziehen, so kommt ein Theil des Calciumhydroxydes nicht zur Wirkung. Dieser Theil ist nun variabel mit seiner Menge des Vorhandenseins. Da ferner Calciumhydroxyd nur den gelösten kohlensauren Kalk fällt, so bleiben noch im Wasser kohlensaure Magnesia, schwefelsaure Magnesia, Chlormagnesium und Gyps. Auf diese Salze soll nun

1) Jos. Stingl, Civilingenieur 1877 23 (eingesendet den 14. Mai 1877), im Auszuge Muster-Zeit. 1878 Nr. 38 p. 298; Chem. Centralbl. 1877 p. 556.

die Soda wirken. Diese aber wirkt auf so verdünnte Lösungen von Magnesiasalzen, wie sie in den Wässern vorliegen, in kaltem Zustande nicht oder äusserst unvollkommen. Die Soda fällt zwar den Gyps, lässt aber die Magnesiasalze in Lösung. Hat man nun die Sodamenge nach einer Analyse für die schwefelsaure Magnesia, für das Chlormagnesium und den Gyps berechnet, so wird zwar der Gyps unter Bildung von unlöslichem, einfach kohlensaurem Kalke und löslichem schwefelsauren Natron gefällt, die Magnesiasalze aber bleiben neben der noch unveränderten Soda im Wasser gelöst. Wird dies Wasser dann zur Kesselspeisung verwendet, so reagirt bei dem Erhitzen die Soda auf die Magnesiasalze unter Bildung von kohlensaurer Magnesia, welche aber in Folge von Dissociationsverhältnissen in Magnesiumhydroxyd und Kohlensäure zerfällt. Solche Wässer geben dann die Erscheinung des sogenannten „Spuckens“ (eine Art Siedeverzug). Auch auf die Seifenlösung äussern die ungefällten Magnesiaverbindungen ihren schädlichen Einfluss, indem sich zähe leimige Magnesiaseife bildet, die die Fasern verschmutzt. Aus diesen Gründen führte die Präparation mit Kalk und Soda bei dem Vöslauer Wasser zu keinem Ziele.

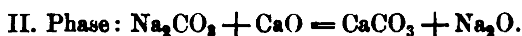
Um dieses Wasser nun gleichmässig und continuirlich zu reinigen — sowohl für Wäschereizwecke als auch zum Kesselspeisen — wurde folgende Methode angewendet. Man bereitet sich eine ziemlich klare Lösung von Aetzkalk und Aetznatron. Diese beiden Lösungen werden nun in einem Sammelbottiche nach ganz bestimmtem, der Natur des Wassers entsprechendem Verhältnisse vereinigt, und aus diesem Sammelreservoir durch eine Pumpe in richtiger Menge dem zu präparirenden Wasser zugespritzt. Zu diesem Behufe ist die Pumpe genau stellbar, so dass nach der Menge des zu präparirenden Wassers auch die Menge der Lösung von Calciumhydroxyd und Natriumhydroxyd leicht variirt werden kann. Sollte sich das relative Verhältniss zwischen dem gelösten kohlensauren und schwefelsauren Kalke und Magnesiasalze ändern, so kann durch entsprechende Aenderung der Aetznatronmenge in der erwähnten Reagensflüssigkeit diesem Umstande leicht Rechnung getragen werden. Ob eine solche Aenderung nothwendig ist, zeigt die Härtebestimmung mittelst alkoholischer Seifenlösung. Die Härte des präparirten Wassers soll 2 bis $2^{1}/_{2}{}^{0}$ (Fehling) nicht übersteigen und das Wasser nicht alkalisch reagiren. Seit diese Präparation des Wassers in Vöslau (3 Jahre) eingeführt, bot eine solche Aenderung gar keine Schwierigkeit und der Arbeiter handhabt die Methode vorzüglich, da dieselbe im Principe ganz einfach ist.

Da in dem Wasser der Vöslauer Kammgarnfabrik ein geringer Kalküberschuss für die Wollwäschereien von Nachtheil wäre, so wird durch eine zweite Pumpe eine verdünnte Sodalösung in einen zweiten Melangeur eingespritzt, wodurch jeder Kalküberschuss unmöglich gemacht wird. Es wurde in Vöslau ein zweiter Melangeur angewendet, um dem zu päparirenden Wasser die Zeit zu gewähren, die nothwendig ist, damit die chemischen Reaktionen, die zwischen den Reagentien und

den in dem Wasser gelösten Kalk- und Magnesiumsalzen stattfinden, noch in den Mischgefässen verlaufen. Da das Wasser zum Waschen der Wolle im erwärmten Zustande zur Verwendung kommt, so wurde die Einrichtung getroffen, in den Wasserstrom, unmittelbar bevor derselbe in den zweiten Melangeur eintritt, einen Dampfstrahl zu leiten, der zum Theil die Temperatur des Wassers erhöht und andererseits die chemische Reaktion wesentlich beschleunigt, so dass durch diese Einrichtung bedeutend mehr Wasser präparirt werden kann, als der Capacität des Apparates unter normalen Verhältnissen, d. h. ohne Erwärmung entspricht. Die Ursache der sicheren Wirkung dieser zur Verwendung kommenden chemischen Reagentien auf alle gelösten Kalk- und Magnesiasalze liegt in der gleichzeitigen Verwendung von Calciumhydroxyd und Natriumhydroxyd, wobei wieder das Natriumhydroxyd der wichtigste Bestandtheil ist. Die Wirkung des Aetznatron in dieser Lösung ist nun folgende: Dasselbe nimmt Kohlensäure auf und verwandelt sich vorübergehend in kohlensaures Natron, während, der hierbei gebunden werdenden Kohlensäure entsprechend, ein Theil der in Kohlensäure gelösten kohlensauren Erdalkalisalze als unlösliches, einfach kohlensaures Salz gefällt wird. Das so gebildete kohlensaure Natron kann aber neben dem vorhandenen Calciumhydroxyd nicht bestehen, sondern setzt sich mit einem Theile desselben in unlöslichen Kalk und wieder in Natriumhydroxyd um, welches letztere abermals Kohlensäure bindet und sich in kohlensaures Natron verwandelt. Dies von Neuem gebildete Natriumcarbonat wird von Calciumhydroxyd wieder in Natriumhydroxyd auf die früher beschriebene Art umgewandelt, so dass diese Wechselersetzungen sich so lange wiederholen, als noch Kohlensäure in Form von doppeltkohlensauren Erdalkalisalzen vorhanden ist. Erst wenn alle diese Kohlensäure in Form von einfach kohlensaurem Kalk gefällt ist, wobei auch aller zugesetzte Aetzkalk gefällt sein muss, dann bleibt zuletzt kohlensaures Natron, das nun auf den Gyps fällend wirkt. Enthält ein Wasser neben den Carbonaten der Erdalkalisalze und neben Gyps auch schwefelsaure Magnesia und Chlormagnesia, so werden die beiden letzten Verbindungen ebenfalls durch Aetznatron in Form von Magnesiumhydroxyd gefällt, während Sodalösung in verdünntem kalten Zustande nicht auf sie reagirt. Der Theil des Aetznatron, welcher diese Fällung bewirkt, wird in schwefelsaures Natron, respektive Chlornatrium verwandelt und kommt zu keiner weiteren Wirkung, während jener Theil des Natriumhydroxyds, der zuerst auf die Carbonate des Kalkes und der Magnesia wirkt, doppelt wirkt: einmal den gelösten kohlensauren Kalk und die kohlensaure Magnesia und dann zuletzt den Gyps fällt. Es kann dieser letztere Vorgang durch folgende einfache chemische Gleichungen veranschaulicht werden.


I. Phase: $CaCO_3 + CO_2 + Na_2O = CaCO_3 + Na_2CO_3$.

Doppeltkohlens. Kalk + Natriumoxyd = einf.-kohlens. Kalk, kohlens. Natron.


II. Phase: $Na_2CO_3 + CaO = CaCO_3 + Na_2O$.

Hierauf wiederholt sich dieser Vorgang, so lange noch doppeltkohlensaure Salze gelöst sind. Endlich bleibt unzersetztes kohlensaures Natron, welches den Gyps fällt:



$$Na_2CO_3 + CaSO_4 = CaCO_3 + Na_2SO_4.$$

Durch Anwendung des Aetznatron ist diese Wasserreinigungsmethode für alle Wässer allgemein verwendbar, wie aus Folgendem erhellt. Man kann drei Fälle unterscheiden, die die verschiedene Natur der in Wasser gelösten schädlichen, Härte bildenden Bestandtheile umfassen:

1) Ein Wasser, welches sehr viel Carbonate und ganz geringe Mengen Gyps enthält. Man präparirt diese Wässer mit einer Lösung von Calciumhydroxyd und Natriumhydroxyd, und zwar in dem Verhältnisse, dass man dem Gypse entsprechend eine bestimmte Menge Aetznatron aus der äquivalenten Menge Soda bereitet und um so viel weniger an Aetzkalk nimmt, als dem Aetznatron äquivalent ist, um alle freie und halbgebundene Kohlensäure zu binden. Das Aetznatron wird auch in dieser geringen Menge, nach dem früher gegebenen Schema, der Kohlensäure entziehende Bestandtheil sein und so lange als Aetznatron wirken, als noch überschüssige Kohlensäure vorhanden ist. Wenn diese alle an den Aetzkalk durch das Aetznatron gleichsam übertragen ist, wodurch auch ersterer gefällt wird, dann hat man unzersetztes kohlensaures Natron, entsprechend der angewendeten Aetznatronmenge, also auch entsprechend der vorhandenen Gypsmenge, und diese beiden Verbindungen setzen sich gegenseitig in unlöslichen kohlensauren Kalk und schwefelsaures Natron um. Man sieht also, dass in Folge der stärkeren Verwandtschaft des Aetznatrons zur Kohlensäure zuerst aller kohlensaure Kalk und kohlensaure Magnesia gefällt wurde, wobei der vorhandene Aetzkalk immer wieder die Soda in Aetznatron zurückverwandelte, und dass endlich auch der Gyps gefällt wird. Ein *zweiter* Fall, welchen der Verf. beschreibt sei folgender:

Ein Wasser enthielte gerade so viel freie und halbgebundene Kohlensäure, als dem Gyps äquivalent wäre, der im Wasser gelöst ist, also auf 68 Theile wasserfreien Gyps 22 Theile Kohlensäure-Anhydrid. Um dieses Wasser zu präpariren, benöthigte man nur Aetznatron, und zwar so viel, als der Kohlensäure äquivalent wäre, d. h. auf 22 Theile Kohlensäure 31 Theile Natriumoxyd, entsprechend 53 Theilen Soda (100 Proc. angenommen). Das Aetznatron würde in diesem Falle zuerst die freie und halbgebundene Kohlensäure aufnehmen, hierdurch die gelösten Carbonate fällen und sich in kohlensaures Natron verwandeln, welches dann erst den Gyps auf die bekannte Art fällen würde. Solche günstige Verhältnisse der gelösten Bestandtheile kommen wohl nie vor. Nimmt man endlich den *dritten* Fall: Ein Wasser enthielte mehr Gyps als kohlensaure Kalk- und Magnesiasalze, so präparirt man ein solches Wasser mit einer Lösung von kohlensaurem Natron und Aetznatron, und zwar in dem Verhältnisse, dass den Carbonaten entsprechend eine äquivalente Menge Aetznatron neben kohlensaurem Natron zur Verwen-

dung kommt. Da dies Aetznatron durch die überschüssig vorhandene Kohlensäure in kohlensaures Natron verwandelt wird, so muss um diesen Betrag an kohlensaurem Natron von diesem Salze weniger genommen werden, als der vorhandenen Gypsmenge äquivalent ist. Diese drei Fälle genügen, um die allgemeine Verwendbarkeit dieser Methode darzuthun, und in der That ist dieselbe in vielen Etablissements für die verschiedenartigsten Wässer in Verwendung, ohne auch nur ein Mal den Dienst versagt zu haben. Diese Methode hat noch folgenden Vortheil: Abgesehen von der Unschädlichkeit der verwendeten Reagentien Aetzkalk, Aetznatron und Soda gelangt durch diese Reinigungsmethode in das Wasser an Stelle des Gypses das ganz indifferente schwefelsaure Natron, welches unter allen Salzen den Siedepunkt des Wassers, in welchem es gelöst ist, am wenigsten erhöht, wie die Siedepunktstabellen für Salzlösungen von Faraday oder Legrand zeigen. Eine Lösung von 31,5 Theilen Natriumsulfat in 100 Thln. Wasser siedet bei 100,6° C., während eine Lösung von 29,4 Theilen Chlorcalcium in 100 Theilen Wasser erst bei 105° C. und eine Lösung von 31,8 Theilen Kochsalz in 100 Theilen Wasser bei 106° C. siedet. Dieser Höhe des Siedepunktes entsprechend sinkt die Dampfspannung, wenn mit solchen Chlorcalcium etc. haltigen Wässern die Kessel gespeist werden, indem diese Lösungen sich rasch concentriren. Nach den Untersuchungen Wüllner's ist die Verminderung der Dampfspannung beim Verdampfen von Wasser, welches schwefelsaures Natron enthält, gegenüber von anderen Salzlösungen am geringsten. Wüllner fand, dass die Verminderung (V) der Dampfspannung bei einer Dampfspannung (T in Millim.) mit reinem Wasser für schwefelsaures Natron $V = 0{,}00236\ T$ beträgt, wenn 1 Thl. schwefelsaures Natron in 100 Theilen Wasser gelöst ist. Für alle anderen Salzlösungen fand er eine grössere Verminderung der Dampfspannung. Es ist daher das schwefelsaure Natron vermöge seiner Indifferenz gegen das Kesselblech, sowie aus den eben angegebenen Gründen das unschädlichste Salz, welches man in das Wasser an Stelle des Gypses bringen kann. Wird der Gyps durch Chlorbarium entfernt, so wird derselbe in Chlorcalcium verwandelt und wenn schwefelsaure Magnesia vorhanden war, bildet sich Chlormagnesium. Beide Salze erhöhen den Siedepunkt bedeutend und vermindern die Spannkraft der Dämpfe; abgesehen von der schädlichen Einwirkung auf die Kesselbleche, wenn nicht ein Kalküberschuss im Wasser ist. Dass die Wäschereiwässer nicht mit Chlorbarium präparirt werden dürfen, ist selbstverständlich; denn das Chlorbarium fällt zwar die Schwefelsäure des Gypses in Form von schwefelsaurem Baryt, lässt aber allen Kalk des Gypses in Form des leichtlöslichen Chlorcalcium im Wasser, welches Chlorcalcium die Seife ebenso zerstört, wie der Gyps. —

W. Rhien[1]) beschreibt in einer höchst beachtenswerthen Arbeit die Reinigung der Abgangswässer aus Zuckerfabriken

1) W. Rhien, Dingl. Journ. CCXXIII p. 402.

(und zwar a) des Wassers aus der Rübenwäsche und der Rohsaftgewinnungsstation; b) des Wassers von der Knochenkohlenbehandlung und event. Beutel- und Tücherwäsche; c) des condensirten Wassers vom Verkochen des Saftes). Wir verweisen auf die Abhandlung [1]).

Ueber die Verunreinigung von Brunnenwasser durch Gas- oder Theerwasser macht H. Vohl [2]) Mittheilungen. Die Verunreinigung von Brunnen durch Gas- oder Theerwasser ist eine nicht sehr seltene. Besonders sind die Brunnen der nächsten Umgebung von Gasfabriken häufig derselben ausgesetzt. Aber auch Brunnen in bedeutender Entfernung können, wenn die Bodenverhältnisse günstig sind, eine derartige Verunreinigung erfahren. In einem bestimmten Falle (in Creuznach) waren mehrere Brunnen in unmittelbarer Nachbarschaft der Gasfabrik angeblich durch unterirdischen Zufluss von Gas- oder Theerwasser verdorben worden, und der Eigenthümer war gegen die Fabrik klagbar geworden, wurde jedoch mit seiner Klage abgewiesen, weil die von dem Gerichte ernannten Sachverständigen die in dem Gas- oder Theerwasser enthaltenen präexistirenden Verbindungen in den fraglichen Brunnenwässern nicht nachweisen konnten und eine Mischung dieser Brunnenwässer direkt mit geringen Mengen des Gas- oder Theerwassers der Gasfabrik nicht alle Reaktionen gab, die durch die im Theerwasser enthaltenen Verbindungen nothwendig eintreten müssten. Die Sachverständigen hatten somit den Veränderungen, welche das Gaswasser durch die Filtration durch das Erdreich erleiden musste, keine Rechnung getragen. Es ist eine bekannte Thatsache, dass Gaswasser, welches stets Schwefelammonium enthält, durch eine einige Fuss dicke Erdschicht filtrirt, keine Spur von Schwefelammonium mehr enthält, und das Ammonium nun an Kohlensäure, Schwefelsäure und Thiosulfosäure gebunden auftritt (abgesehen vom Chlorammonium, welches stets in Gaswasser als solches enthalten ist). Diese Ammoniaksalze bedingen in zweiter Linie eine bedeutende Aufnahme der in keinem Boden fehlenden Magnesia. Die empyreumatischen Substanzen des Theerwassers werden fast immer von dem Erdreich zurückgehalten, sodass der Geruch nach Theerwasser nicht mehr auftritt. Ist der Brunnen sehr weit von der Quelle der Verunreinigung entfernt, so kann auch ein Theil des Ammoniaks während der Filtration durch den Boden in salpetrige Säure umgewandelt werden. Man hat also zur Feststellung einer Verunreinigung durch Gas- oder Theerwasser ausser auf den Ammoniakgehalt des fraglichen Wassers noch auf einen hohen Gehalt an Magnesia und salpetriger Säure sein Augenmerk zu richten, und namentlich das Vorhandensein von unterschwefligsauren Salzen zu constatiren. Die fraglichen Brunnenwässer wurden nach dem abschlägigen Bescheid des betreffenden Gerichtes dem Verf. von dem Eigenthümer zur

---

1) Vergl. Jahresbericht 1875 p. 932.
2) H. Vohl, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 685; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 485.

Untersuchung übersendet. Dieselben zeigten alle, ausser einem nicht unerheblichen Ammoniakgehalt, einen bedeutenden Gehalt an Magnesia und salpetriger Säure. Schliesslich wurden auch in denselben unterschwefligsaure Verbindungen nachgewiesen und die Verunreinigung durch Gas- oder Theerwasser mit Bestimmtheit constatirt. Zum Nachweis der unterschwefligsauren Verbindungen wurde 1 Liter des fraglichen Wassers mit essigsaurem Bleioxyd versetzt, und der gebildete weisse Niederschlag abfiltrirt und mit destillirtem Wasser ausgewaschen. Der Niederschlag wurde mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron gekocht und heiss filtrirt, das Filtrat bis fast zur Trockne eingedampft. Es wurde nun in einem Probecylinder reines (schwefelfreies) Zink mit verdünnter Salzsäure übergossen, und das sich entbindende Gas mit Bleipapier auf Schwefelwasserstoff geprüft. Es trat jedoch keine Reaktion ein. Brachte man nun einen Tropfen des oben angeführten concentrirten Filtrats zu der Wasserstoffquelle, so trat nach einiger Zeit deutlich der Geruch nach Schwefelwasserstoff auf, und das Bleipapier wurde stark braun und zuletzt bei einem grössern Zusatz schwarz gefärbt. Die Fällung der unterschwefligen Säure durch Blei ist unumgänglich nöthig, um die salpetrige Säure zu entfernen, weil sie das Auftreten des Schwefelwasserstoffes verhindern würde.

Fr. Garcin[1]) fand, dass Holz, Papier etc. einige Sekunden mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, in eine schwarze Substanz übergehen, die aber keineswegs reine Kohle ist, sondern den Humussubstanzen sich anreiht. Er nahm an diesem Körper eine hohe desinficirende Wirkung wahr. Laujorrois[2]) bringt einige Notizen über die antiseptischen Wirkungen des Kaliumdichromates. Zahlreiche Versuche haben ihm gezeigt, dass im Wasser, welches 1 Proc. Kaliumdichromat gelöst enthält, selbst an freier Luft alle organischen Körper, wie Fleisch, Harn, Gelatine, Pflanzenstoffe etc. unverändert aufbewahrt werden können. Bier wird durch Zusatz von $^1/_{1000}$ Dichromat nicht sauer. 100 Grm. Muskelfleisch, welches 3 Monate in einer wässrigen Lösung von Kaliumdichromat gelegen hatte, wurde getrocknet. Es hatte dann die äussere Beschaffenheit der Guttapercha.

F. Fischer[3]) lieferte Beiträge zur Geschichte der Leichenverbrennungsfrage.

Literatur.

1) Die chemische Technologie des Wassers. Von Dr. Ferd. Fischer in Hannover. Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten. Braunschweig 1878. Fr. Vieweg und Sohn.

Der auf dem Gebiete der chemisch-technologischen Literatur rühmlichst bekannte Verf. hat es unternommen, die vor fast 20 Jahren vom Prof. Bolley

1) Fr. Garcin, Monit. scientif. 1878 Nr. 433 p. 19.
2) Laujorrois, Compt. rend. LXXXIV p. 625.
3) F. Fischer, Dingl. Journ. CCXXIII p. 640—643.

publicirte chemische Technologie des Wassers (vergl. Jahresbericht 1862 p. 496) neu zu bearbeiten. Fast in keinem Gebiete der chemisch-technischen Forschung liegen so viel werthvolle Arbeiten vor, als auf dem der Wasseruntersuchungen zu technischen wie zu hygienischen Zwecken — der Verf. selbst hat ja, wie wir wissen, sein gutes Theil dazu beigetragen — und so darf es denn nicht wundernehmen, wenn bei der vortrefflichen Neubearbeitung des Bolley'schen Werkes von der ersten Auflage nichts als einige Holzschnitte brauchbar und dem heutigen Stande der Technologie des Wassers entsprechend sich erwiesen. Es ist daher die neue Auflage, von der die *erste* Lieferung vorliegt, als ein total selbständiges Werk zu betrachten, das zu den erfreulichsten und dankenswerthesten Erscheinungen auf dem literarischen Gebiete der chemischen Technologie der neueren Zeit beizuzählen ist. Vor der Hand müssen wir uns damit begnügen, auf das ausgezeichnete Werk aufmerksam gemacht und dasselbe warm empfohlen zu haben. Nach seiner Vollendung behalten wir uns eine eingehende Besprechung desselben vor. R. Wr.

2) Deutsche Vierteljahrsschrift für öffentliche Gesundheitspflege. Redigirt von G. Varrentrapp und Alex. Spiess. Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten und beigelegten Tafeln. *Neunter Band*. Braunschweig 1877. Fr. Vieweg und Sohn.

Der *neueste* Jahrgang der weitverbreiteten und hochgeschätzten Zeitschrift (vergl. Jahresbericht 1869 p. 517; 1870 p. 559; 1871 p. 709; 1872 p. 629; 1873 p. 749; 1874 p. 839; 1875 p. 933; 1876 p. 928) enthält eine grosse Anzahl von Originalarbeiten und Referaten, von denen viele das Gebiet der gewerblichen Hygiene berühren und daher auch von dem Technologen nicht unbeachtet gelassen werden dürfen. Die Fülle des vorhandenen Materiales erheischte es, das vierte Heft in dem vorliegenden Jahrgange in zwei Hälften zu zerlegen.

3) On Boilers Incrustation and Corrosion. Read before Section G. British Association, Glasgow Meeting, Septbr. 1876. By F. J. Rowan. London 1877. E. and F. N. Spon.

4) G. Lunge, Zur Frage der Ventilation, mit Beschreibung des „minimetrischen" Apparates zur Bestimmung der Luftverunreinigung. Vortrag gehalten in Zürich am 15. Jan. 1877.

5) Handbuch der Hygiene von Jos. Wiel und Robert Gnehm (Docenten am Polytechnikum in Zürich), Karlsbad 1878. Hans Feller. Erste Lieferung.

6) A. Cadet, Hygiène, Exhumation, Crémation ou Incinération des Corps. Av. 8, grav. hors texte. Paris 1877. Germer Baillière.

VI. Gruppe.

Technologie der Gespinnstfasern.

Wolle.

K. J. Beyer[1]) empfiehlt nachstehende Methode der Bestimmung von Schafwolle, beziehungsweise Baumwolle in Garnen[2]). Das fragliche Garn (0,5—0,8 Grm.) wird lufttrocken gewogen, bei 100° getrocknet und der Feuchtigkeitsgehalt bestimmt, sodann in einem trockenen Gefässe mit etwa 20 Cubikcentim. eines Gemenges von 4 Volum concentrirter Schwefelsäure und 1 Volum Wasser übergossen und 12 Stunden damit, womöglich unter Umrühren, stehen gelassen. Nach dieser Zeit gibt man zweckmässig die Wolle nochmals in etwa die gleiche Menge derselben Schwefelsäure und lässt abermals 4—5 Stunden stehen, worauf man sicher sein kann, alle Baumwolle gelöst zu haben. Es wird sodann die Flüssigkeit mit etwa der 3fachen Menge Wasser und ebensoviel Alkohol verdünnt und direkt durch Papier filtrirt. Da in der zuerst abgegossenen Schwefelsäure immer einzelne Härchen von Schafwolle herumschwimmen, so verdünnt man diese in gleicher Weise und filtrirt durch dasselbe Filter. Ist dies geschehen, so handelt es sich — bei gefärbten Garnen — noch darum, die auf dem Filter befindlichen Farbstoffe, respektive deren Zersetzungsprodukte mit Schwefelsäure zu entfernen und dies geschieht am besten durch Aufgiessen von heissem absolutem Alkohol, bis das Ablaufende farblos ist. Bis jetzt konnte Verf. damit die Farbstoffe von Schwarz, Grün, Braun und Olive, die alle sehr intensiv waren, vollständig entfernen. Am Filter bleibt, wenn man nachträglich mit kochendem Wasser bis zum Aufhören der sauren Reaktion auswäscht, die reine Schafwolle nur noch licht gefärbt zurück; sie gibt nach dem Trocknen bei 100° C. und nach Abzug von 2 Proc. den wahren Gehalt an Schafwolle an. Der letztere Abzug beruht auf der von dem Verf. gemachten Erfahrung, dass Schwefelsäure von oben

1) K. J. Beyer, Zeitschrift für analyt. Chemie 1876 p. 295; Muster-Zeit. 1877 Nr. 21 p. 164.
2) Jahresbericht 1873 p. 753.

angegebener Concentration reine Schafwolle auch bei längerer Digestion in der Kälte nicht angreift, dass das Gewicht der Schafwolle dadurch nicht im Mindesten abnimmt, sich vielmehr um etwa 2 Proc. vermehrt, was wahrscheinlich nur von einer Flächenanziehung herrührt. Diese 2 Proc. sind durch Wasser nicht zu entfernen. Zur Berechnung der Baumwolle nahm Verf. bis jetzt bei gefärbten Garnen $3^1/_2$ Proc. Farbstoff an; inwieweit diese Annahme gerechtfertigt ist, kann er allerdings nicht entscheiden, glaubt jedoch, dass sie von der Wirklichkeit wenig abweicht. Uebrigens komme es, meint der Verf., in der Tuch-Industrie bei derartigen Untersuchungen auf ein Mehr oder Minder von 2—3 Proc. weniger an.

Das von Joly[1]) herrührende Carbonisiren (Entkletten) mit Chloraluminium, das in der Textilinindustrie viel von sich reden macht[2]), ist nun ausführlich von Girardin geschildert worden. Die Erfindung der Carbonisirung[3]) ist eine der wichtigsten der Neuzeit, welche schlechtes Material zu gutem umgestaltet, und eine hohe Summe von Handarbeit entbehrlich und für andere Zwecke frei macht, während es die bisher von der Hand geleistete Arbeit viel gründlicher, besser und schonender für die Wollfaser (soweit Stapel und Länge in Betracht kommt) beziehentlich für die Textur des behandelten Gewebes verrichtet. Es konnte nicht fehlen, dass sich einer Erfindung von so grossem technischen Werthe die allgemeine Aufmerksamkeit zuwandte. Viele denkende Köpfe beschäftigten sich bald mit dem auf den ersten Anblick sehr verbesserungsbedürftigen Verfahren. Es liegt ja auf der Hand, dass die Anwendung starker Säuren, wie Schwefelsäure und Salzsäure, Viele stutzig machen und die schnelle Einführung der Erfindung verzögern musste. Auch heute ist das Vorurtheil noch nicht vollständig überwunden, dass diese Säuren, während sie die Pflanzenfaser zerstören, die animalische Faser wenigstens angreifen. Und man muss zugeben, dass bei ungeschickter Anwendung des Säure-Verfahrens, namentlich bei ungenügender Entsäuerung der carbonisirten Wolle oder Waare, eine Gefahr für die Güte und Haltbarkeit des Stoffes insofern in dem Säure-Verfahren liegt, als die späteren Manipulationen, u. A. die Decatur- und Färbeprocesse, bei Anwesenheit von Säure in den Poren des Tuches, Aenderungen erfahren können, welche nicht zum Vortheil der Waare ausschlagen.

So unschädlich das Säure-Verfahren theoretisch für die Wollfaser ist, so misslich erscheint es immer, mit einer Substanz zu operiren, welche bei unpassendem Gebrauch Gefahren nicht ausschliesst, und, ganz abgesehen von den damit zu behandelnden Waaren, wenigstens

1) Deutsches Wollengewerbe 1877 p. 731 (im Auszuge Dingl. Journ. CCXXVI p. 328).

2) Jahresbericht 1859 p. 548; 1872 p. 641; 1876 p. 925.

3) Aeusserst wichtig scheint die von Ad. Frank herrührende Methode des Carbonisirens (Entklettens) der Wolle mittelst Chlormagnesium werden zu wollen. Sie ist (D. R. P.) patentirt. D. Redakt.

die Gefahr der Beschädigung werthvoller Objekte mit sich führt. Jeder Fabrikant, der die Säure-Carbonisirung eingeführt hat, wird z. B. die fast unüberwindlichen Schwierigkeiten kennen, seine Waare frei von Säureflecken zu erhalten. Diese Umstände haben den Gedanken nahe gelegt, andere Stoffe aufzusuchen, welche bei derselben Wirkung auf die Pflanzenstoffe und derselben Unschädlichkeit für die animalische Faser doch die genannten Uebelstände nicht zur Begleitung haben. Ausschlag gebend für solche Bestrebungen war die Erfahrung, dass das Säure-Verfahren nur Anwendung finden konnte auf ungefärbte respektive auf ganz echt indigoblau gefärbte Wolle und Waare, weil alle andern Farbstoffe zugleich mit der Pflanzenfaser von den Säuren zerstört oder verändert werden. Dem Aufsuchen von Ersatzmitteln für die Mineralsäuren gingen naturgemäss sorgfältige Untersuchungen über die Ursachen voran, aus denen die Pflanzenfaser von der Säure zerstört, die animalische Faser dagegen geschont wird. Man fand die Erklärung einerseits in dem Umstande, dass die fein in der Wolle und Waare vertheilte Säure nach scharfer Trocknung von Wolle und Waare, also nach Verdunstung allen Wassers, das Bestreben hat, sich wieder mit Wasser zu verbinden, und da sie solches in der Luft und den Poren des Stoffes nicht mehr findet, es sich durch Zersetzung derjenigen Körper zu verschaffen, mit denen sie in Berührung ist.

Andererseits nahm man wahr, dass die wasserfreie Mineralsäure nicht kräftig genug sei, die Thierfaser zu zerstören, während die Pflanzenfaser leicht der Einwirkung der wasserfreien Säure nachgab, und so lange sich gleiche Mengen Sauerstoff und Wasserstoff, in Gestalt von Wasser, abnehmen liessen, bis der Kohlenstoff allein übrig blieb. Mit der Umwandlung der Pflanzenfaser in Kohle — Carbonisirung — aber wurde auch die Struktur der Faser vollkommen zerstört, und es genügte eine geringe mechanische Bearbeitung von Wolle und Waare, die noch anhängenden verkohlten Residua gänzlich zu entfernen. Diese chemische Erklärung für das Säure-Carbonisirungs-Verfahren ist auch maassgebend für alle andern bisher erfundenen Carbonisirungsweisen. Immer ist die Voraussetzung die Anwesenheit eines Stoffes, dessen Neigung nach einer Verbindung mit Wasser stark genug ist, um unter ähnlichen Bedingungen, wie oben bezeichnet, sich dies Wasser durch Zerstörung der Pflanzenfaser und unter Schonung der thierischen Faser zu verschaffen. Es galt also den Verbesserern der Fézon'schen Verfahrungsweise, Stoffe mit dieser Eigenschaft zu finden, welche weder die Gefahren der Mineralsäuren, noch andere Uebelstände mit sich führten und vor Allem die Farbe schonten. Die Zerstörung der Farben durch Mineralsäuren beruht auf ganz anderen chemischen Vorgängen, wie den oben auseinandergesetzten; denn sie findet meist schon bei der ersten Berührung mit der Säure und im kalten Zustande, nämlich beim Einweichen von Wolle im Säurebade, statt, und es war deshalb vorauszusetzen, dass ein Stoff von genügender Carbonisirungs-Wirkung nicht immer ein solcher zu sein brauchte, welcher auch die Farbstoffe angriff

respektive zerstörte. Nun gibt es eine ganze Reihe chemischer Stoffe von geringer saurer oder basischer Reaktion oder auch ganz neutralem Verhalten, denen zu ihrer Existenz Wasser unumgänglich nothwendig ist und welche deshalb die Eigenschaft haben, getrocknet schnell wieder Wasser aus der Luft an sich zu ziehen. Joly[1]) (in Elbeuf) hat nun in dem Chloraluminium den Stoff gefunden, der bei voller Carbonisirung in einem erträglichen Hitzegrade die übeln Eigenschaften der Säure, nämlich die nicht beabsichtigte zerstörende Einwirkung auf die Farbstoffe, nicht besitzt. Auch die Farbstoffe der Anilinreihe sollen keine Veränderung erleiden, während die Zerstörung der Pflanzenfaser bei Anwendung des Chloraluminiums zur Extraktion von halbwollenen Lumpen oder bei Behandlung von Wolle und Waare zur Beseitigung von Kletten, Samen und Stroh, eine absolute ist.

Wie Girardin mittheilt, hat Joly mit Frézon, beziehentlich dessen Nachfolger im Besitz des Patentes, einen langwierigen Process geführt, welcher endlich zu Gunsten Joly's entschieden wurde. Frezon behauptete nämlich, dem Joly'schen Verfahren liege seine Idee zu Grunde, und das Chloraluminium sei eben Nichts weiter als eine Quelle für die von ihm benutzte Salzsäure, deren Anwendung Gegenstand seines Patentes bilde. In der Hitze des Trockenraums werde Salzsäure frei und übe die Carbonisations-Wirkung. Diesen Behauptungen gegenüber hat Joly den (vermeintlichen) Beweis geführt, dass Chloraluminium sich nicht (was bekanntlich nicht richtig ist. d. Red.) zersetze, weil sonst durch die freie Säure auch die Farbstoffe angegriffen werden müssten, dass die Wirkung seines Mittels zwar auch auf der Verkohlung der Pflanzenfaser beruhe, dasselbe aber wesentlich anders und schonender sei. Schliesslich hat der Richter dahin erkannt, dass die Anwendung des Chloraluminiums in der That eine von Frézon's Patent unabhängige Neuerung und Fortschritt sei. Dass trotzdem in Frankreich das Chloraluminium-Verfahren nur langsam gegen das überall eingeführte Säure-Verfahren Boden gewinnt, hat seinen Grund darin, dass Joly eine ziemlich hohe Patentabgabe erhebt und deshalb z. Z. das Verfahren etwas kostspieliger ist als das Frézon'sche.

Es wird bei der Chloraluminium-Carbonisirung mit etwas höheren Hitzgraden operirt als bei dem Säure-Verfahren. Die Trocknung findet bei ersterem bei 100—125° C., bei letzterem bei 75° C. statt. Das Verfahren ist folgendes: In einem hölzernen Bottich befindet sich Chloraluminium-Lösung von 6—7° B. In diesem Bottich wird die zu carbonisirende Wolle oder Waare eingeweicht, so dass sie sich angemessen mit der Lösung tränkt, wobei man auf circa 8 Kilo Wolle oder Waare höchstens 4—5 Kilo des bisher aus Frankreich bezogenen, jetzt

1) Ob in der That Joly der Erste war, der das Chloraluminium zum Carbonisiren der Wolle verwendete, ist uns gegenüber den Veröffentlichungen des patentirten Verfahrens von J. Stuart (Jahresbericht 1869 p. 548) und der Arbeit von E. Kopp (Jahresbericht 1872 p. 641) zweifelhaft. D. Redakt.

aber auch in Deutschland fabricirten Chloraluminiums rechnet. Hierauf wird in einer Centrifuge ausgeschleudert, die abfliessende Lösung aufgefangen und wieder in den Bottich gegossen und sodann Wolle und Waare in einem beliebigen gewöhnlichen Trockenraume so lange getrocknet, bis sie als gut trocken zu erkennen ist. Die so getrocknete Wolle und Waare kommt endlich in den auf 100—125° C. geheizten Carbonisations-Raum, meist eine eigens für den Zweck construirte Maschine.

Nach der $^3/_4$ Stunde dauernden Passage durch diese Trockenmaschine ist die Carbonisirung vollendet und bedarf nicht mehr, wie beim Säure-Verfahren, einer dem Entsäuern analogen Behandlung; das spätere Waschen in weichem Wasser, besser noch in Walkererde, entfernt das leicht lösliche Chloraluminium vollständig. Man carbonisirt in Elbeuf meist nur das gewalkte Tuch, aber auch die ausgewaschenen Loden. Die hohe Temperatur des Carbonisations-Raumes wird von vielen Fabrikanten als ein Hinderniss der Anwendung des Verfahrens bezeichnet, indessen mit Unrecht. Die Hitze-Wirkung auf das Wollhaar ist dadurch gemildert, dass die Hitze eine allmähliche Steigerung erfährt, und dass die Passage durch den sehr heissen Carbonisations-Raum eine recht kurze ist. Nach Ansicht namhafter Fabrikanten, welche sicher ihr feines Fabrikat sich nicht verderben lassen würden, wenn eine Gefahr der Verschlechterung bestände, fühlt sich das Haar nur unmittelbar nach der Operation starr an, erlangt dann aber seine volle Weichheit wieder, wie dies nach der Beschaffenheit des Wollhaares auch kaum anders sein kann. Uebrigens verlautet aus Burgdorf in der Schweiz, wo eine *Extraktions-Anstalt* mit *Chloraluminium* besteht, und auch von anderen Seiten, dass man die Carbonisations-Wirkung dort auch mit geringeren Hitzegraden bei längerer Ausdauer des Verfahrens erreicht. Auch will man in Rheims die Erfahrung gemacht haben, dass die mittelst Dampf durch besondere flache, Wärmpfannen ähnliche Heiz-Apparate erzielte Hitze im Carbonisationsraum eine mildere Waare gibt als die mittelst Ofenhitze, wie es in Elbeuf geschieht, erfolgende Carbonisirung. Alles in allem ist daher die Anwendung der gedachten Temperatur kein Nachtheil gegen die grossen und unleugbaren Vortheile des Chloralumin-Verfahrens im Vergleich zum Säure-Verfahren. Die gänzliche Unabhängigkeit von der Prüfung, ob die Farben auch nicht leiden, ist allein schon ein unschätzbarer Gewinn gegen die bisherige Gebundenheit in Anwendung der Carbonisation. Und diesem Vortheil gegenüber, dem sich der zweite zugesellt, selbst von einer nicht ganz exakten Ausführung des Verfahrens keinerlei Schaden, Flecke u. s. f. befürchten zu müssen, fällt auch der z. Z. noch etwas höhere Kostenpunkt des Chloralumin-Verfahrens nicht in's Gewicht. Bei schonender Verwendung des Stoffes, bei sorgfältiger Wiedergewinnung des aus der Centrifuge Ablaufenden wird der Geldbetrag des pro Centner Wolle oder pro Stück Tuch verwandten Chloralumins sich nur um weniges höher stellen als der Säure-Verbrauch, und in jedem Falle erspart man

das zur Entsäuerung nothwendige Alkali und die Kosten dieser Operation. In Elbeuf ist durch Einführung der Carbonisirung der Arbeitslohn erheblich heruntergegangen, weil man zum Plüssen fortan absolut keiner Handarbeit mehr bedarf. Viel wichtiger aber als dieser Vortheil ist die Schonung, welche den Stoffen im Vergleich mit den früheren Verfahren zu Theil wird. (Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass es die aus dem Chloraluminium bei höherer Temperatur sich entwickelnde Salzsäure ist, welche die Zersetzung der Pflanzenfaser bewirkt; möglich ist, dass die gleichzeitig mit der Salzsäure sich bildende Thonerde für gewisse Farben als Schutzmittel dient. d. Red.) Das Entkletten (Carbonisiren) der Wolle kann also auch mit gasförmiger Chlorwasserstoffsäure in einer besonderen Vorrichtung (von Delamare *fils* et Comp. in Elbeuf)[1]) ausgeführt werden.

Seide.

T. J. Smith[2]) liess sich ein Verfahren des Bleichens von Seide (für England) patentiren. Das Bleichmittel, das sich für alle solche thierische Fasern eignet, die durch Alkalien, Seife, schweflige Säure nur ungenügend gebleicht werden, ist Bariumperoxyd mit oder ohne Zusatz von Permanganaten. In der Praxis wird folgendermaassen verfahren: Das Peroxyd wird in fein gepulvertem Zustande, und nachdem es durch Behandlung mit Kohlensäure von beigemengtem Aetzbaryt befreit worden, in kochendes Wasser eingetragen; nach theilweisem Abkühlen des Bades trägt man die zu bleichenden Stoffe in dasselbe und erhält es 1 bis 2 Stunden lang auf einer von 30—90° C. variirenden Temperatur; Seide, namentlich die Tussah genannte, vom wilden Seidenwurme stammende Art, erfordert höhere Temperatur als Wolle, Ziegenhaare und dergleichen. Nach diesem Bade wird ausgewaschen, in ein angesäuertes Bad gebracht und wieder gewaschen. Je nach Erforderniss wiederholt man die Behandlung mit Bariumoxyd und das darauffolgende Waschen etc. Wenn auch das zweite Peroxydbad nicht zur erwünschten Weisse führt, so trägt man die Stoffe, nach dem Auswaschen, in eine Lösung von Uebermangansäure oder übermangansaurer Magnesia ein, bevor man zum letzten Auswaschen schreitet. Kl.[3]) macht auf die überhandnehmende Beschwerung (od. Erschwerung) der Seide[4]) aufmerksam.

L. Clugnet[5]), Universitätsbibliothekar zu Lyon, gibt in seiner Preisschrift über die Geographie der Seide den jährlichen Ertrag der Rohseide

1) Publication industrielle 1877 XXIV p. 49; Dingl. Journ. CCXXVI p. 543.

2) T. J. Smith, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1876 p. 723; Chem. Centralbl. 1877 p. 512.

3) Kl., Dingl. Journ. CCXXV p. 216.

4) Vergl. Jahresbericht 1855 p. 293; 1856 p. 300, 302; 1858 p. 482; 1861 p. 518, 519; 1865 p. 659.

5) Nach der Deutschen Industriezeit. 1877 p. 160.

im mittlern Werthe zu 1,203,440,000 Frcs. an. Davon kommen auf China 454¾ Mill., Italien 227 Mill., Frankreich 143½ Mill., Indien 134½ Mill., Japan 95 Mill., Europ. Türkei 39 Mill., Kleinasien 29 Mill., Persien 28 Mill. etc. In Preussen werden ca. 2140 Kilo Cocons, in Sachsen 45 Kilo erzeugt.

Vegetabilische Gespinnstfasern.

Bénard[1]) stellte Versuche an über den Wassergehalt der in der Industrie gebräuchlichen pflanzlichen und thierischen Faserstoffe. 1 Kilogrm. des betreffenden Faserstoffes wurde in feuchtem Zustande in zwei Hälften getheilt. Die eine Hälfte wurde in den Conditionirungsapparaten bei 110° vollständig getrocknet und dann in ein Lokal gebracht, welches eine constante Temperatur von 15—18° hatte und am Saussure'schen Hygrometer 75—80° zeigte. Die Proben wurden von 5 zu 5 Tagen gewogen, wodurch eine Anfangs rasche, allmälig langsamer werdende Zunahme des Wassergehaltes constatirt wurde. Die andere nicht getrocknete Hälfte wurde in demselben Lokale aufgehängt und nahm hier continuirlich an Gewicht ab. Zuletzt hatten beide genau das gleiche Gewicht erlangt. Bei der Wägung fand man nun für Wolle 14,53, Seide 9,91, Baumwolle 7,24, Flachs fein 8,27, Flachs grau 10,45, Flachs mit Werg gemischt 10,97, Jute 12,29, Hanf 11,93 Proc. E. Pfuhl[2]) hat seine Arbeit über die Industrie der Jute[3]) fortgesetzt (jedoch noch nicht beendigt).

Conrad Beyrich (D. R. P.) bleicht Leinwand und Leinengarn unter gleichzeitiger Anwendung von Chlorkalk und Oxalsäure.

Farbstoffe, Färberei und Zeugdruck.

α) Dem Pflanzenreiche entstammende Farbstoffe.

R. Benedikt[4]) lieferte Beiträge zur Kenntniss des Maclurins (Moringerbsäure)[5]). Er beschreibt die Darstellung des Maclurins aus den schlammigen Bodensätzen, welche sich bei der Fabrikation des Gelbholzextraktes abscheiden. Die Analyse ergab Zahlen, welche Verf. als eine Bestätigung der von Hlasiwetz aufgestellten Formel $C_{13}H_{10}O_6 + H_2O$ (für das bei 100° getrocknete Produkt) ansieht; bei 130° entweicht das eine Wassermolekül und der Rückstand hat die

1) Bénard, Journ. de pharm. et de chim. (4) XXV p. 396; Chem. Centralbl. 1877 p. 426.

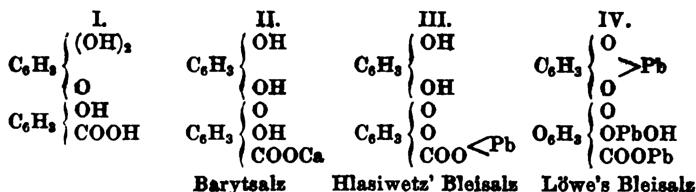
2) E. Pfuhl, Dingl. Journ. CCXXIII p. 355, 492, 580; CCXXVI p. 148, 251, 472, 608, 648.

3) Jahresbericht 1876 p. 936.

4) R. Benedikt, Annal. der Chemie CLXXXV p. 114; Chem. Centralbl. 1877 p. 246.

5) Vergl. Jahresbericht 1863 p. 620; 1864 p. 580.

Zusammensetzung $C_{13}H_{10}O_6$, nicht, wie Löwe annimmt, $C_{15}H_{10}O_7$. Maclurin treibt, wie Wagner beobachtet hat, Kohlensäure aus Erdalkalicarbonaten aus und zwar machen, wie Verf. gefunden, 100 Thle. Maclurinhydrat im Mittel 7,42 Kohlensäure frei. Für ein einbasisches Maclurin erfordert die Rechnung 7,85 Proc. Kohlensäure. Auf Grund dieser Beobachtung und der Fähigkeit des Maclurins, sich unter geeigneten Umständen glatt in Protokatechusäure und Phloroglucin zu spalten, muss dem Maclurin die Formel I. und den bis jetzt bekannten Salzen die Formeln II., III. und IV. zugeschrieben werden:



Mit Brom giebt Maclurin ein Substitutionsprodukt von der Formel $C_{13}H_7Br_3O_6 + H_2O$. Durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure bei 120° wird es (wie durch Schmelzen mit Aetzkali nach Hlasiwetz) in Protokatechusäure und Phloroglucin gespalten; mit concentrirter Salzsäure entsteht ebenfalls Protokatechusäure und gleichzeitig eine geringe Menge eines rothen Körpers (wahrscheinlich Rufimorinsäure); dabei wandelt sich das Phloroglucin in schwer lösliches Diphloroglucin um. Durch diese Reaktionen wird bewiesen, dass Protokatechusäure und Phloroglucin die einzigen näheren Bestandtheile des Maclurins sind und dass kein Bindeglied vorhanden ist, welches bei der oft tiefer eingreifenden Verschmelzung mit Aetzkali zerstört oder übersehen worden wäre.

Anderson[1]) arbeitete über die Bestandtheile des Barwood oder Camholzes (einer Art Santelholz von *Baphia nitida*). Wenn man dasselbe successive mit Aether und Alkohol extrahirt und die Lösungen eindampft, so erhält man einen krystallinischen Körper, Baphiin, $C_{24}H_{20}O_8$. Wird die alkoholische Lösung des Baphiins mit essigsaurem Blei behandelt, so entsteht ein weisser Niederschlag von baphiinsaurem Blei und ausserdem Baphinitin, $C_{24}H_{24}O_6$, welches in Lösung bleibt. Die gleiche Zersetzung tritt ein, wenn man das Baphiin mit einer Lösung von Kalihydrat behandelt. Die Baphinsäure, $C_{24}H_{22}O_{10}$, wird aus dem erwähnten Bleiniederschlage durch Zersetzung desselben mit Schwefelwasserstoff erhalten. Ausserdem erhielt der Verf. noch Baphiniton, $C_{24}H_{26}O_6$, welches mit Brom $C_{24}H_{62}Br_3O_3$ gibt.

---

1) Anderson, Chem. Soc. Journ. 1876 2. p. 582; Chemic. News 1876 XXXIV p. 222; Chem. Centralbl. 1877 p. 39.

Löwenthal[1]) empfiehlt zur Prüfung der Cochenille[2]), welche häufig bereits ausgezogen im Handel vorkommt, folgendes Verfahren: 2 Grm. ganze Cochenille werden das erstemal mit 1,5 Liter destillirtem Wasser 1 Stunde gekocht, durch ein gewöhnliches Theesieb gegossen und die im Siebe zurückgebliebene Cochenille noch einmal mit 1 Liter destillirtem Wasser $^3/_4$ Stunden gekocht. Beide Flüssigkeiten zusammen betragen also nicht 2 Liter, weil viel Wasser verdampft ist. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit auf 2 Liter gebracht und je 100 Cubikcentim. davon mit Indigocarmin und hinreichend Säure in 750 Cubikcentim. bis 1 Liter Wasser titrirt. Nach Abzug des Chamäleonverbrauches für den Indigo hat man den Werth der Cochenille mit der Vergleichscochenille zu berechnen. Von den mitgetheilten Beleganalysen, die für den Werth der Probe sprechen, mögen hier folgende angegeben werden:

		Cubikcentim.	
α) 100 Cubikcentim. 25 „	Cochenilleabkochung Indigolösung	12,8	Chamäleonlösung
	Desgleichen	12,8	„
		25,6	„
	Ab für Indigo	11,2	„
		14,4	„
β) 100 Cubikcentim. 25 „	Cochenilleabkochung Indigolösung	10,6	„
	Desgleichen	10,4	„
		21,0	„
	Ab für den Indigo . .	11,2	„
		9,8	„

Setzt man den Werth der erstern Probe (Vergleichscochenille) = 100, so ist der der zweiten nur 68,1.

J. Dépierre[3]) bringt zuverlässige Mittheilungen über die Indigfabrikation in Pondichery und an der Küste Coromandel. Da dieselben die nicht allzu reichlichen Notizen über diesen Gegenstand, welche überdies älteren Datums[4]) sind, theilweise bestätigt, theilweise ergänzt, gleichzeitig aber auch eine wesentliche Verschiedenheit bei der Operation des Schlagens der gegohrenen Flüssigkeit aufweist, so ist ihre Wiedergabe, wenigstens im Auszug, nicht ohne Interesse. Wie in den andern Ländern der Indigproduktion, so wählt man auch in dieser Gegend für die Cultur der Indigpflanze hochgelegene, abhängige Orte,

1) Löwenthal, Zeitschrift für analyt. Chemie 1877 p. 179; Dingl. Journ. CCXXV p. 407; Chem. Centralbl. 1877 p. 313.

2) Frühere Vorschläge zur Prüfung der Cochenille von Robiquet, Anthon, Penny, Letellier, Pedroni und Merrick siehe Jahresbericht 1857 p. 370 und 371; 1871 p. 755.

3) J. Dépierre, Bullet. de la société ind. de Rouen 1876 p. 434; im Auszuge mitgetheilt Dingl. Journ. CCXXV p. 601.

4) Die beste Beschreibung der Indigfabrikation in Ostindien ist immer noch die von Alf. Köchlin, der die hauptsächlichsten Indigplantagen Ostindiens besuchte. Vergl. Bullet. de la soc. d'encourag. 1858 p. 236.

welche die nöthige Feuchtigkeit nur durch das Regenwasser erhalten. Der kräftige, eher fette als sandige Boden wird vor Eintritt der Regenzeit dreimal geackert, freilich in sehr unvollkommener Weise mit äusserst primitiven Geräthen. Im Monat März, wenn der Boden ungefähr 46 Centim. tief durchfeuchtet ist, werden beiläufig alle 6 Centim. die Samenkörner in kleine, etwa 40 bis 45 Centim. von einander entfernte Furchen ausgelegt, so dass 1 Hektar Land ungefähr 14 Kilo Samen gebraucht. Dann wird das Feld wieder geebnet; die Samenkörner gehen nach 3, 4 oder 5 Tagen auf und die Pflanze erreicht bald ein Höhe von 6 Centim. wo alsdann mit dem fleissigen Ausjäten des Feldes begonnen und dasselbe fortgesetzt werden muss, bis die Sträucher 20 bis 24 Centim. hoch sind. Nach 90 Tagen beginnt die Blüthe, womit der richtige Zeitpunkt für den ersten Schnitt der Pflanze gegeben ist. Dieser erste Schnitt, welcher in den Juni fällt, liefert keine besonders glänzende Qualität Indigo, der zweite Schnitt im September ist sehr ausgiebig, der dritte im Januar ist quantitativ der schwächste, aber qualitativ ist er, wie auch der zweite Schnitt, sehr gut, welche Angabe mit den älteren Mittheilungen [1]) nicht ganz übereinstimmt. Alle drei Schnitte zusammen liefern ungefähr 20 Centner Blätter. Man schneidet die Pflanzen 20 Centim. über dem Boden ab und bringt sie direkt in die Einweichkufe, wo sie horizontal eingelegt und mittels eingeklemmter Balken unter Wasser gehalten werden. Sie bleiben in dieser Kufe bei einer äussern Temperatur von 35° während 18 Stunden eingepresst liegen, bei niedrigerer Temperatur auch 20 Stunden. Die grössere oder kleinere Zeitdauer des Einweichens hängt überdies von der kleinern oder grössern Reife der Sträucher ab. Wenn alsdann die an der Oberfläche der Flüssigkeit erscheinenden Gasblasen bei ihrem Auftreten sogleich zerplatzen, wenn die Flüssigkeit bei Aufrühren gelbgrün gefärbt erscheint und einen angenehm süsslichen Geschmack zeigt, wenn ihr Niveau allmälig sinkt, so sind dies die Kennzeichen, dass die Gährung unterbrochen werden muss. Man zieht nun das Einweichwasser in die tiefer gelegene grosse Schlagkufe ab, lässt die Flüssigkeit einige Minuten zur Ruhe kommen, worauf 10 bis 12 nackte Männer mit hölzernen Schaufeln in die Kufe steigen, um die grüngefärbte Füssigkeit je nach dem Grad der Reife der verwendeten Blätter $1^1/_2$ bis 3 Stunden lang zu schlagen, indem immer zwei dieselbe mit ihren Schaufeln in entgegengesetzter Richtung aufrühren und gegen einander bearbeiten. Durch das Schlagen nimmt die Flüssigkeit allmälig eine hellblaue, zuletzt eine dunkelblaue Farbe an und bedeckt sich mit Schaum von gleicher Färbung. Bildet sich zu viel Schaum, so wird er durch Zusatz von etwas Sesamöl beseitigt. Um die durch das Schlagen bewirkte Ausscheidung des Indigos in Flocken und feinen Körnchen genauer zu beobachten, nimmt man von Zeit zu Zeit eine Flüssigkeitsprobe aus der Kufe, und um auch die fortschreitende Veränderung in der Farbe der Flüssigkeit zu verfolgen, wird ein Stück-

1) v. Kurrer, Druck- und Färbekunst Bd. II p. 304.

chen Zeug an einer Schnur in die Kufe eingehängt. Ist die grüne Nüancirung der Flüssigkeit ganz verschwunden, so wird mit dem Schlagen aufgehört, und man lässt den Indigniederschlag sich zu Boden setzen. Dieses Absetzen des Indigs wird sonst durch Zusatz von Alkalien, Bleizucker, Galläpfelabsud, wol auch Citronensaft, namentlich aber von Kalkwasser befördert, wenn man überhaupt einen derartigen Zusatz für nothwendig hält. In Pondichéry dagegen verwendet man zu diesem Zweck hauptsächlich eine Abkochung von Jamblonrinde. Hat sich hernach der Indig ganz zu Boden gesetzt, so öffnet man vorsichtig von oben nach unten die 4 Ablasshähne der Schlagkufe einen nach dem andern, lässt die klare Flüssigkeit ablaufen, sammelt den zurückbleibenden Indigbrei auf Leinwandfiltern und süsst ihn mit wenig Wasser aus. Von den Filtern wird der Satz in den Kochkessel gegeben, mit Wasser zu einem dicken Brei angerührt, und 4 bis 5 Stunden unter fleissigem Umrühren verkocht. Dann lässt man die Masse erkalten, in den Sammelkasten ausfliessen, darin gut abtropfen und gibt sie schliesslich in die Pressbeutel, worin sie möglichst gleichmässig und sorgfältig ausgedrückt wird, um die Risse und Sprünge beim Trocknen zu vermeiden. Die festen Presskuchen, im Gewicht von 9 bis 10 Kilo, werden mit Messingdraht jedes in 7 mal 7 Stücke zu 200 bis 210 Grm. zerschnitten, die einzelnen Stücke auf Horden, die mit einer Schicht Asche bedeckt sind, vertheilt und zuerst langsam ohne allen Luftzug, späterhin rascher, im Ganzen vielleicht in 60 Tagen zur Trockne gebracht. Dépierre hat die Jamblonrinde näher untersucht. Dieselbe stammt von *Syzigium Jambolanum*, einem bis zu 10 Meter hohen, in Ost- und Hinterindien heimischen Baum aus der Familie der Myrtaceen, hat eine schmutzig hellgraue Farbe und enthält im Mittel 11 Proc. Gerbsäure. Sie enthält ausser der Gerbsäure einen gelben Farbstoff, welcher Thonerdemordant gelbcachou, Eisenmordant kaum oder nicht färbt. Verwendet man diese Rinde in der Garancinefärberei an Stelle des Sumachs, so kann sie denselben wol ersetzen, ohne jedoch besondere Vortheile zu bieten; überhaupt wird sie schon in Anbetracht des weiten Transportes weder als Gerbstoff noch als Farbstoff für die europäische Färberei eine Bedeutung gewinnen. In Indien benutzen die Blaufärber den Absud der Jamblonrinde als letztes Bad für die fertiggefärbte Waare; sie glauben damit ihrem Blau eine grössere Echtheit zu geben, aber sicher ohne Grund. Sie werden damit nur ein dunkler aussehendes Blau erhalten, namentlich wenn sie den Absud schon vor der Küpe verwenden, ungefähr wie unsere Färber vor dem Blaufärben einen Cachou- oder Rocougrund geben; nimmt man aber ein solches mit Gerbstoff behandeltes Blau durch eine schwache Säure oder Seife, so geht die Farbe im Ton herunter, und es bleibt einfach die dem angewendeten Indigo entsprechende Intensität der Farbe auf dem Stoff. Was Dépierre hauptsächlich veranlasst hat, sich mit der Jamblonrinde zu beschäftigen, ist der Umstand, dass die Abkochung derselben in jener Gegend nicht blos bei der Operation des Schlagens der Indigflüssigkeit, sondern auch beim

Auskochen des Indigsatzes Verwendung findet. Dies geschieht insbesondere bei geringeren Sorten Indig, wie solche von trockenem sandigem Boden geliefert werden, um der Waare ein besseres Aussehen zu verschaffen und um derselben gleichzeitig eine billige, nicht so leicht ins Auge fallende Beschwerung einzuverleiben. Verf. hat 3 derartig beschwerte, gefälschte Indigproben, die ein ganz gutes Ansehen hatten, untersucht und gefunden:

Nr. I	spec. Gew.	1,60	und	40	Proc. Indigotingehalt
Nr. II	„ „	1,39	„	38	„ „
Nr. III	„ „	1,66	„	23	„ „

Alle drei Sorten sind hiernach als gering, Nr. III sogar als sehr gering zu bezeichnen. Das specifische Gewicht gibt in diesem Fall offenbar keinen Anhaltspunkt für die Beurtheilung der Qualität; denn nach gewöhnlicher Annahme sollte Nr. II das meiste Indigotin enthalten; ferner steht die geringe Differenz der specifischen Gewichte von I und III in gar keinem Verhältniss zu dem grossen Unterschied des Indigotingehaltes der beiden entsprechenden Indigsorten. —

P. Schützenberger[1]) stellte ein neues Derivat des Indigotins dar. Die folgenden Versuche wurden mit reinem Indigotin ausgeführt, welches man durch Schütteln einer alkalischen Lösung von Indigoweiss mit Luft erhalten hatte. Das Indigotin wurde in einem geschlossenen Gefässe mit seinem doppelten Gewichte krystallisirten Barythydrates, dem $1^1/_2$fachen Gewichte Zinkstaub und dem 10fachen Gewichte Wasser 48 Stunden lang auf 180° erhitzt. Anfangs bildet sich eine alkalische Lösung von Indigweiss, eine wahre Indigküpe; nach zweitägigem Erhitzen gab die Flüssigkeit durch Schütteln mit Luft kein Indigblau mehr. Man fand alsdann auf dem Boden des Autoclaven ein unlösliches Pulver, zum grossen Theile aus Zinkoxydbaryt, kohlensaurem Baryt und Zinkstaub bestehend. Dasselbe gab an Alkohol eine organische Substanz ab, welche das Lösungsmittel braungelb färbte. Eingedampft hinterliess die Lösung einen amorphen harzigen Rückstand von dunkler Farbe, welcher in der Kälte brüchig war und unterhalb 100° erweichte. Derselbe wurde mit überschüssigem Zinkstaub vermischt und das Gemenge portionsweise (etwa 10 Grm.) in einem Porcellantiegel auf dem Sandbade erhitzt. Der Tiegel war zuerst mit einem Blatte Filtrirpapier und dann mit dem Deckel bedeckt. Unter diesen Umständen kleidete sich das Innere des Tiegels mit langen, schön glänzenden, hellgelben Nadeln aus, welche dem sublimirten Anthrachinon täuschend ähnlich waren. Dieselben schmelzen bei 245°, sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, dem sie eine blaue Fluorescenz ertheilen. Die Analyse führte zu der Formel eines Polymeren des Indols: $x(C_8H_7N)$. Der neue Körper besitzt basische Eigenschaften und

1) P. Schützenberger, Compt. rend. LXXXV p. 147; Monit. scientif. 1877 Nr. 429 p. 965; Chemic. News 1877 XXXVI Nr. 924 p. 62; Chem. Centralbl. 1877 p. 613.

bildet mit Säuren gut krystallisirbare Salze von gelber Farbe, welche im Allgemeinen in Wasser unlöslich sind. Die Analyse des Pikrates, welches sich in Form gelber Nadeln abscheidet, wenn man die alkoholischen Lösungen von Pikrinsäure und der Base miteinander mischt, führte zu der Formel $C_{16}H_{14}N_2,C_6H_3(NO_2)_3O$. Die wahre Formel der Base ist also $C_{16}H_{14}N_2$. Der Verf. nennt sie Indolin, um zugleich an ihre basischen Eigenschaften und ihre Beziehung zu dem Indol zu erinnern. Das Indolin löst sich in warmer verdünnter Salzsäure. Diese Lösung gibt mit Platinchlorid einen gelben, körnig krystallinischen Niederschlag. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich zu einer blau fluorescirenden Flüssigkeit. Diese Lösung, der Luft ausgesetzt, scheidet in dem Maasse, wie sie Wasser anzieht, gelbe Krystallkörner von schwefelsaurem Indolin aus. Das Indolin sublimirt bald in anthrachinonähnlichen Nadeln, bald in anthracenähnlichen Blättchen; bei der Sublimation hinterlässt es immer einen kohligen Rückstand. Wenn man die Operation, welche zu seiner Darstellung führt, unterbricht, so findet man in der Barytlösung, welche über dem unlöslichen Bodensatze steht, ein Reduktionsprodukt, das beim Schütteln mit Luft zu einem rothen Pulver wird, welches sich in mit Salzsäure angesäuertem Wasser mit rother Farbe löst und auch in Alkohol löslich ist, aus welchem es sich in Form dunkelrother Krystallkörner abscheidet. Durch Ammoniak wird es vollständig aus der wässerigen salzsauren Lösung gefällt. Dieser Körper scheint mit dem von Baeyer beschriebenen rothen Körper identisch zu sein, den dieser durch Oxydation des durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Indigotin entstandenen Reduktionsproduktes erhalten hat. Da hiervon keine Analyse veröffentlicht worden ist, so hat der Verf. dieselbe ausgeführt und als Formel $C_{16}H_{12}N_2O$ gefunden. Es steht also zwischen dem Indigotin und dem Indolin. Die Verbindungen $C_{16}H_{12}N_2O$ und $C_{16}H_{14}N_2$ deriviren von dem Indigotin durch Substitution von H_2 und H_4 für O und O_2. Sie verhalten sich zu Indigotin wie das Anthranol, $C_{14}H_{10}O$, und das Anthracenhydrür, $C_{14}H_{12}$, zu dem Anthrachinon. —

E. v. Sommaruga und E. Reichardt[1]) bringen eine vorläufige Notiz über die Einwirkung von Ammoniak auf Isatin.

Prud'homme[2]) schlägt eine modificirte Zinnküpe zum Fixiren des Indigs auf Geweben vor, die darauf sich gründet, dass ein Gemenge von Glycerin, Natriumcarbonat und Zinnoxydul Indig bei einer Temperatur von 120° vollständig und mit Leichtigkeit reducirt. Ohne Glycerin und aus viel Wasser sei die Reduktion nur eine unvollständige. Ein Gemisch von Glycerin und Soda reducire gleichfalls Indig, indem Glycerin durch Natron in Acetat und Formiat unter Freiwerden von Wasserstoffgas nach folgender Gleichung zersetzt werde:



$$C_3H_8O_3 + 2Na(OH) = C_2H_3NaO_2 + CHNaO_2 + 2H_2.$$

1) E. v. Sommaruga und E. Reichardt, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 432.

2) Prud'homme, Monit. scientif. 1877 Nr. 425 p. 542.

V. Tantin[1]) stellte Versuche an über die Indigprüfung und fand, dass die vorgeschlagenen auf Oxydation zurückzuführenden Proben (mit Chlorkalk, Kaliumbichromat etc.) unzuverlässige Resultate gäben, dass dagegen die von Houton-Labillardière (und von H. Reinsch in Erlangen vor langer Zeit schon empfohlene) *colorimetrische Probe* mit Hülfe eines von J. Salleron in Paris construirten Colorimeters zu sehr guten Ergebnissen führe. Die zum Vergleich dienende Normallösung wird nicht mit rauchender Schwefelsäure, sondern durch Lösen von Indig in englischer Schwefelsäure dargestellt, um der bei Anwendung von rauchender Säure sich bildenden Purpurfärbung, welche die Beobachtung erschwert, aus dem Wege zu gehen. Es fanden sich z. B. an Indigotin in

Bengal . . .	51,48—71,40	Proc.
Madras . . .	30,79—39,07	„
Java	64,08—67,05	„
Vellore . . .	44,46—49,22	„
Kurpah . . .	61,27	„
Guatemala . .	65,62	„
Oude	47,08	„
Nicaragua . .	53,17—64,34	„

C. H. Wolf[2]) schlägt vor, den Indigotingehalt des Indigos *spectralanalytisch* (durch Bestimmung der Extinctionscoëfficienten) zu ermitteln. Die erhaltenen Resultate, die der Verf. in seiner Arbeit mittheilt, sprechen sehr zu Gunsten dieser Methode. —

W. Stoddart[3]) führte eine Untersuchung des Farbstoffs des Safrans aus (wobei nicht gehörig den Arbeiten seiner Vorgänger[4]) Rechnung getragen wurde. d. Redak.). Nach ihm besteht der sogenannte Polychroit aus zwei Stoffen, einem rothen und einem gelben. Er ist leicht löslich in Wasser, nicht aber in Aether und absolutem Alkohol. Ausserdem enthält der Safran noch Rohrzucker, Traubenzucker, Gummi und ätherisches Oel, welches letztere der Träger des Safrangeruches ist. Verf. fand in dem Safran 62,3 Proc. Polychroit. Das ätherische Oel ist hellgelb und nach Weiss[5]) isomer mit dem Carvol ($C_{10}H_{14}O$), welches in so vielen ätherischen Oelen vorkommt. Im Verlaufe der Zeit gesteht es zu einer weissen festen Masse, welche aber dieselbe Zusammensetzung hat wie die Flüssigkeit und dem Thymol ähnelt. Kocht man einen Safranaufguss mit Salzsäure, so wird er zersetzt und es erfolgt ein reichlicher flockiger, rother Niederschlag von Crocin ($C_{16}H_{18}O_6$). Getrocknet stellt derselbe ein hellrothes Pulver dar, welches sich ziemlich gut

---

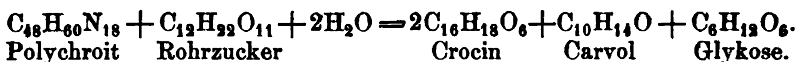
1) V. Tantin, Monit. scientif. 1877 Nr. 431 p. 1148; Chemic. News 1877 XXXVI Nr. 939 p. 223; Chem. Industrie 1878 Nr. 1 p. 28.
2) C. H. Wolff, Zeitschrift für analyt. Chemie 1877 p. 65; Chem. Industrie 1878 Nr. 1 p. 22; Chem. Centralbl. 1878 p. 41.
3) W. Stoddart, Pharm. Journ. and Transact. 1876; Pharm. Centralhalle 18 p. 84; Chem. Centralbl. 1877 p. 477.
4) Vergl. Jahresbericht 1867 p. 633.
5) Jahresbericht 1867 p. 634.

in Weingeist, aber gar nicht mehr in Wasser löst, mithin die entgegengesetzten Eigenschaften des Polychroits besitzt. 100 Gewichtstheile Safran liefern 9—10 Theile Crocin. Sehr leicht löst sich das Crocin in Alkalien, und zwar mit prächtig gelber Farbe; Säuren schlagen es wieder nieder. Die von dem (durch Kochen mit Salzsäure) ausgeschiedenen Crocin getrennte Flüssigkeit enthält noch den gelben Farbstoff nebst vielem Zucker und demselben gelben ätherischen Oele, welches die Pflanze ursprünglich liefert. Weiss gibt von dem Zersetzungsprocesse des Polychroits durch Säuren folgendes Bild:



$$\underset{\text{Polychroit}}{C_{48}H_{60}O_{18}} + H_2O = 2\underset{\text{Crocin}}{C_{16}H_{18}O_6} + \underset{\text{Carvol}}{C_{10}H_{14}O} + \underset{\text{Glykose.}}{C_6H_{12}O_6}$$

Aber dies sei jedenfalls nicht ganz richtig, denn es ist dabei keine Rücksicht genommen auf den nach der Fällung des Crocins gelöst gebliebenen (gelben) Farbstoff; auch erklärt es nicht die Wirkung von dem Zusatze einer grösseren Menge Zucker, als im Safran enthalten ist. Ueberdies müsste man obiger Gleichung zufolge mehr Crocin erhalten, als das Experiment wirklich liefert. Die Anwesenheit von mehr Zucker, als ursprünglich vorhanden, scheint zur vollständigen Zersetzung des Polychroits erforderlich zu sein, und der Process wahrscheinlich in nachstehender Weise zu verlaufen:



$$\underset{\text{Polychroit}}{C_{48}H_{60}N_{18}} + \underset{\text{Rohrzucker}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + 2H_2O = 2\underset{\text{Crocin}}{C_{16}H_{18}O_6} + \underset{\text{Carvol}}{C_{10}H_{14}O} + \underset{\text{Glykose.}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Das aus alkalischer Lösung durch Säuren niedergeschlagene Crocin sieht nicht hellroth, sondern dunkelbraun aus, und scheint ein Hydrat $= 2C_{16}H_{18}O_6 + 3H_2O$ zu sein. Die Elementar-Analyse des vollständig trocknen Crocins lieferte dasselbe Resultat, wie es Weiss erhalten hat. Versetzt man eine Lösung ven Polychroit mit Zucker, so tritt Gährung ein und es fällt Crocin nieder. —

G. Cugini[1]) fand, dass die Angabe Phipson's[2]), gewisse Schwämme z. B. *Boletus luridus*, enthielten Anilinfarbstoffe, auf deren Unwahrscheinlichkeit schon Barreswil[3]) aufmerksam machte, eine irrige sei.

β) *Theerfarben.*

Den Bericht über die aus dem Kohlentheer hergestellten farbigen Abkömmlinge und deren Rohstoffe theilen wir in folgende *sechs* Abschnitte:

1. **Benzol- und Anilinfarben;**
2. **Phenol- und Kresolfarben;**
3. **Resorcinfarben;**

1) G. Cugini, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 1099.
2) Jahresbericht 1860 p. 484.
3) Jahresbericht 1860 p. 484.

4. Naphtalinfarben;
5. Anthracenfarben;
6. Anhang zu den Theerfarben.

1. **Benzol- und Anilinfarben.** Oscar Jacobsen[1]) theilt die Ergebnisse seiner Arbeit über die Bestandtheile des Steinkohlentheercumols und ihre Trennung mit. C. Loring Jackson[2]) bringt eine Notiz über die Base $C_{18}H_{13}N$ aus dem Nachlauf des Anilins. Diese Base hat der Verf. im Jahre 1875 entdeckt und beschrieben[3]). Im folgenden Jahre erhielt Carnelley durch Reduktion seines Mononitrotolylphenyls eine Base, welche mit jener entweder isomer oder identisch sein musste. Da es an Anhaltspunkten zur Entscheidung hierüber fehlte, hat der Verf. beide Körper miteinander verglichen und ist zu dem Resultate gelangt, dass hier nur eine Isomerie vorliegt. W. Alexejeff[4]) fand, dass Anilin und Wasser sich gegenseitig lösen, aber selbst bei 150° nicht in jedem Verhältnisse mischbar sind. 100 Theile einer Lösung von Anilin in Wasser enthalten

bei 16°	3,1	Proc. Anilin
„ 56°	3,5	„ „
„ 82°	5,1	„ „

100 Theile einer Lösung von Wasser in Anilin enthalten

bei 8°	4,58	Proc. Wasser
„ 25°	4,98	„ „
„ 39°	5,48	„ „
„ 68,6°	6,04	„ „

Ein Gemisch beider Verbindungen siedet bei 99°.

A. Kern[5]) (in Offenbach a/M.) theilt eine Anzahl von Versuchen mit, nach denen es ihm nicht gelungen ist, durch Einwirkung einer Methylhalogenverbindung auf Anilin Monomethylanilin darzustellen. Er gelangt schliesslich zu der Ansicht, dass man diese Verbindung bisher überhaupt noch nicht hervorgebracht habe. A. W. Hofmann[6]) weist nun auf seine früheren Versuche[7]) hin und erwähnt, dass bekanntlich gegenwärtig grosse Mengen von Methylanilin durch Einwirkung von Methylalkohol auf salzsaures Anilin bei hoher Temperatur

1) Oscar Jacobsen, Annal. der Chemie 1877 Bd. 184 p. 179.
2) C. Loring Jackson, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 960; Chem. Centralbl. 1877 p. 454.
3) Jahresbericht 1875 p. 950.
4) W. Alexejeff, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 708.
5) A. Kern, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 195; Chem. Centralbl. 1877 p. 195; Chemic. News 1877 XXXV Nr. 906 p. 141; Bullet. de la soc. chim. 1877 Nr. 6 et 7 p. 276.
6) A. W. Hofmann, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 588; Chem. Centralbl. 1877 p. 355.
7) Liebig und Kopp, Jahresbericht 1849 p. 100 und Wagner's Jahresbericht 1874 p. 866.

und unter Druck fabrikmässig dargestellt werden. Endlich theilt er mit, dass es ihm gelungen ist, aus dem Methylanilin des Handels nach Abscheidung des darin noch vorkommenden Anilins durch Einwirkung von Acetylchlorid ohne alle Schwierigkeiten reichliche Mengen einer prachtvoll krystallisirenden Verbindung von charakteristischem Schmelzpunkte, deren Formel genau dem monomethylirten Acetanilid entspricht, darzustellen. Mit Salzsäure zerlegt lieferte die Verbindung eine bei 190—191° constant siedende Base, welche in der Form des Platinsalzes mehrmals analysirt sich als reines Monomethylanilin erwies. Nach diesem Verfahren hat Verf. grosse Quantitäten Monomethylanilin gewonnen und Smyth (1874) hat sich desselben bedient, um das gesammte für seine Untersuchung der Monomethylanilinsulfonsäure nöthige Material darzustellen. P. Hepp[1]) zeigte, dass es nicht möglich sei, durch Einwirkung von Jodmethyl auf Anilin Monomethylanilin zu erhalten, dass dagegen die Darstellung dieses Körpers gelingt, wenn man statt vom Anilin, vom Acetanilid ausgeht. Man lässt (nach der Vorschrift von Bunge) Natrium auf Acetanilid einwirken, und dann auf das Natriumacetanilid Jodmethyl. Das entstandene Acetylderivat des Monomethylanilins verseift man, wodurch das Monomethylanilin frei wird. E. Nölting und J. Boas Boasson[2]) haben das Vorkommen grosser Mengen von Monomethylanilin in dem Reaktionsprodukte sowohl von Methylalkohol und salzsaurem Anilin als auch von Jodmethyl und Anilin dargethan. Sie haben sich zur Trennung des Amins von noch unverändertem Anilin und Dimethylanilin mit Vortheil der salpetrigen Säure resp. des salpetrigsauren Natrons bedient, das sie auf eine nicht zu concentrirte saure und gut abgekühlte Lösung der Base einwirken liessen. Anilin wird dadurch in Diazobenzolchlorid, Dimethylanilin in salzsaures Nitrosodimethylanilin übergeführt, welche beide in Lösung bleiben, während das sich gleichzeitig bildende Methylphenylnitrosamin als gelbes Oel abgeschieden wird und der Flüssigkeit durch Aether entzogen werden kann. Durch Reduktionsmittel (Zinn und Salzsäure, Eisen und Essigsäure) erhält man aus dem Nitrosamin leicht und mit quantitativer Ausbeute das Monomethylanilin. Die Reaktion der salpetrigen Säure ist so empfindlich, dass sie zur Nachweisung kleiner Mengen von Monomethylanilin in technischem Dimethylanilin dienen kann. — Ueber den nämlichen Körper machen Willm und Ch. Girard[3]) folgende Mittheilung. Dasselbe wurde durch Einwirkung von Anilin auf Trimethylanilin oder auf Trimethylphenyl-

1) P. Hepp, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 327; Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVIII Nr. 6 et 7 p. 277.

2) E. Nölting und J. Boas Boasson, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 795; Chemic. News 1877 XXXV Nr. 918 p. 216; Chem. Centralbl. 1877 p. 421.

3) Willm und Ch. Girard, Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVIII Nr. 2 p. 49; Chem. Centralbl. 1877 p. 652.

ammoniumchlorid (Ch. Lauth) oder endlich durch Behandlung von Methyljodid mit überschüssigem Anilin dargestellt. In allen Fällen wurde eine flüssige, bei 192° siedende Base erhalten. Als man dieselbe aber durch Umwandlung in krystallisirbare Salze oder durch Destillation zu reinigen versuchte, spaltete sie sich stets in Anilin und Dimethylanilin. Bei der Darstellung der Salze (Sulfat, Jod- und Chlorhydrat) erhielt man immer ein Anilinsalz, welches analysirt wurde, und Dimethylanilin. Eine wiederholte Destillation ergab eine Spaltung in bei 184° siedendes Anilin und bei 202° siedendes Dimethylanilin. Hiernach scheint also das Monomethylanilin sich mit grösster Leichtigkeit unter verschiedenen Umständen in dieser Weise zu zerlegen; sein Erstarrungspunkt wurde zu —32°, der des Anilins —12,5° und der des Dimethylanilins —3 bis —4° gefunden. Das Monomethylanilin gab mit Chlorkalk eine dunkelviolette Färbung, während sich das Anilin damit blassviolett und das Dimethylanilin gelb färbte. Mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure trat sofort eine intensive Blaufärbung ein, während das Anilin eine derartige Reaktion nur bei einem sehr grossen Ueberschusse von concentrirter Schwefelsäure gab.

R. Gnehm und K. Forrer[1]) publicirten die Ergebnisse ihrer Arbeiten über die Darstellung der Toluoldisulfonsäure und deren Salze. Die Darstellung dieser Säure gelingt sehr leicht, wenn man sich der im Handel vorkommenden festen Schwefelsäure bedient.

O. Fischer[2]) bringt eine kurze Mittheilung über das Saliceïn des Methylanilins. Dasselbe wird durch Einwirkung von Dimethylanilin auf Salicylsäurechlorid gewonnen. Es ist ein schöner bis jetzt noch nicht krystallinisch erhaltener Farbstoff, der Seide dem Methylgrün sehr ähnlich färbt und das Pthaleïn des Methylanilins bei Weitem an tinctorialem Effekt übertrifft. Es ist fast unlöslich in Wasser und Aether, leichter in Alkohol, Holzgeist, Eisessig und Chloroform. Es ist gleichzeitig Basis und Phenol, löst sich daher sowohl in Säuren als auch in Alkalien. Näher untersucht wurden das salzsaure Salz, das Platindoppelchlorid und das essigsaure Salz. Gegen Zinkstaub und Eisessig verhält es sich ähnlich dem entsprechenden Phtaleïn; es reducirt sich unter Entfärbung. Beim Schmelzen mit Kali zerfällt es leichter als das entsprechende Phtaleïn in seine Componenten, Salicylsäure und Dimethylanilin. Es gibt mit Brom ein farbloses Bromderivat, mit rauchender Salpetersäure eine gelbe Nitroverbindung, mit Essigsäureanhydrid ein hellgelbes Acetylderivat. Die Constitution des Salicëins konnte noch nicht endgiltig festgestellt werden. Die Analysen stimmen am besten zu der Formel $C_{30}H_{28}N_2O_4$.

---

1) R. Gnehm und K. Forrer, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 542 und 1276.

2) O. Fischer, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 954; Chem. Centralbl. 1877 p. 454.

Ad. Baeyer und H. Caro[1]) haben beim Durchleiten von Aethylanilindämpfen durch glühende Röhren Indol erhalten. Sie geben diese kurze Notiz mit Bezug auf eine Mittheilung von Nietzki[2]), welche das Verhalten des Dimethylanilindampfes unter gleichen Umständen zum Gegenstande hat, und theilen mit, dass sie den Versuch bereits vor dem Einlauf der Nietzki'schen Arbeit angestellt haben. Robert[3]) liess sich in Frankreich ein Patent geben auf die Herstellung einer neuen Farbe, Anindigotin genannt, welche bei der Einwirkung eines oxydirenden Salzes auf ein Anilinsalz bei Gegenwart eines Gemenges von gelbem und rothem Blutlaugensalz und einer Eisenverbindung sich bildet. O. Witt[4]) untersuchte das Phenylendiamin. Dieser Körper wird durch Einwirkung reducirender Substanzen auf Dinitrobenzol dargestellt und als brauner Farbstoff unter dem Namen Vesuvin[5]) benutzt. Man kann es aus seiner Lösung in Form eines krystallinischen Chlorhydrates gewinnen, nachdem man den Kalk durch Oxalsäure beseitigt hat. Destillirt man dieses Chlorhydrat mit Kalk, so geht das freie Phenylendiamin über. Es ist eine farblose krystallinische Substanz, welche sich an der Luft bald dunkel färbt. Der Verf. hat das Diacetylderivat und von diesem wiederum mehrere Bromderivate dargestellt. Fr. Versmann[6]) (in London) stellt (nach einem E. P.) einen gelben Farbstoff, Chrysotoluidin genannt, dar, indem er die Rohmasse bei der Fabrikation des Rosanilins mit Petroleumäther extrahirt, in welchem der gelbe Farbstoff löslich ist.

R. Gnehm[7]) hat seine schönen Arbeiten über Derivate des Diphenylamins[8]) im Verein mit G. Wyss fortgesetzt. Es ist gelungen einen gelben Farbstoff, das Tetranitrodiphenylamin zu bereiten, welches ebenso wie das Hexanitrodiphenylamin (Aurantia) färbende Eigenschaften besitzt. Seide und Wolle werden direkt, ohne Anwendung von Mordants schön gelb gefärbt, die Nüancen erinnern an die mit Martiusgelb erhaltenen. Der Anwendung dieses Körpers in der Färberei stehen entgegen die beinahe vollständige Unlöslichkeit in Wasser, die geringe Löslichkeit in Alkohol, Essigsäure und Alkalien. Durch Reduktion des Tetranitrodiphenylamins erhält man einen basischen Körper, dessen salzsaure Verbindung mit Ammoniak einen fast

---

1) Ad. Baeyer und H. Caro, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 692.

2) Vergl. Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 474; Chem. Centralbl. 1877 p. 324; Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVIII Nr. 8 et 9 p. 395.

3) Robert, Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVIII Nr. 11 p. 528.

4) O. Witt, Chemic. News 1876 XXXIV Nr. 721 p. 256; Chem. Centralbl. 1877 p. 85.

5) Vergl. Jahresbericht 1869 p. 582.

6) Fr. Versmann, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 221.

7) R. Gnehm und G. Wyss, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 1276 und 1318.

8) Jahresbericht 1876 p. 995.

farblosen Niederschlag gibt, der in Berührung mit Luft sich tiefblau färbt und der Seide und Wolle eine blaue Färbung ertheilt. Wird beim Versetzen der Basis mit Ammoniak die Luft nach Möglichkeit abgehalten, so entsteht eine Art von Blauküpe.

Die Aurantia (Ammonsalz des Hexanitrodiphenylamins) soll nach Gnehm[1]) unangenehme Hautaffektionen hervorrufen. Fr. Bayer und Co.[2]) hielten es darauf hin für ihre Pflicht, vor der Fabrikation und der Anwendung dieser Farbe zu warnen. Die Aktien-Gesellschaft für Anilinfarbenfabrikation in Berlin (unterzeichnet C. A. Martius und E. W. Hallensleben), die einzige Fabrik, die Aurantia darstellt, tritt[3]) der von Barmen ausgehenden Warnung in etwas kräftiger Weise entgegen und verweist auf die Versuche Salkowsky's und Ziurek's, welche die Gefahrlosigkeit der Aurantia für normale Individuen erwiesen hätten. Daraufhin veröffentlichen Fr. Bayer und Co.[4]), dass Gnehm in Zürich und Nölting in Lyon mit der Berliner Aurantia Versuche angestellt hätten, „welche ihre Erfahrungen in schlimmster Weise bestätigen".

A. Weber untersuchte (nach Mittheilungen von Merz und Weith[5])) mehrere Derivate des Dimethylanilins, namentlich die Mononitro-, die Dinitro-, die Monobrom- und die Monojodverbindung. Letztere Verbindung, das Monojoddimethylanilin $C_6H_4J.N(CH_3)_2$, durch Mischen von Jod und von Dimethylanilin in Schwefelkohlenstoff erhalten, krystallisirt aus Alkohol in weissen Blättern, die bei etwas über ihren Schmelzpunkt erhitzt, eine dunkle Masse bilden, die sich in Alkohol mit violetter Farbe löst, welche grosse Aehnlichkeit mit der des Poirrier'schen Violetts hat. Weitere Untersuchungen über diesen Farbstoff behält sich der Verf. vor.

Ladureau[6]) untersuchte einige Sorten käuflichen Anilinroths, nämlich:

I) Grenat von Schlumberger zu 15,20 Mark.
II) Grenat extra von Schlumberger zu 12,80 Mark.
III) Carmoisin von Lazard Godchaux zu 8,80 Mark.
IV) Fuchsin von Max Singer und Lazard zu 12,80 Mark.
V) Fuchsin ohne Fabriksmarke zu 19,20 Mark.
VI) Fuchsin Dusieux, extra-double zu 16 Mark.
VII) Zum Vergleich eine Fuchsinsorte ältesten Datums der Gesellschaft „La Fuchsine" zu 43,20 Mark, der Preis immer pro Kilogramm verstanden.

1) Jahresbericht 1876 p. 995.
2) Reimann's Färber-Zeit. 1877 Nr. 32 p. 254.
3) Ibid. 1877 Nr. 33 p. 264.
4) Ibid. 1877 Nr. 38 p. 308.
5) A. Weber, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 760.
6) Ladureau, Monit. industr. belge 1876 Decbr. p. 534; Dingl. Journ. CCXXIV p. 111; Chem. Centralbl. 1877 p. 398; Industrie-Blätter 1877 Nr. 34 p. 307.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Wasser	7,85	6,60	7,15	12,63	18,10	18,56	17,90
Mineralische Verunreinigungen	3,06	5,10	2,10	2,54	0,50	4,56	0,90
Harzige Bestandtheile	20,14	18,70	20,43	10,65	6,22	1,50	30,94
Reiner Farbstoff	68,95	69,60	70,32	74,18	75,18	75,38	50,26
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Die mineralischen Verunreinigungen enthalten Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd, kohlensaure Alkalien und Erdalkalien. Die in der Kälte harzigen, in der Wärme theerartigen Bestandtheile sind in Wasser, sogar in heissem Wasser, unlöslich; sie begleiten alle Anilinfarben, sowohl die rothen, als die blauen und violetten, und zwar correspondirt ihre Zusammensetzung, nach der Ansicht des Verf.'s, je mit der Zusammensetzung des Farbstoffes, in welchem sie vorkommen. Sie sind ebenfalls Farbstoffe, aber nur in heissem Alkohol, noch besser in Essigsäure, sogar sehr verdünnter, löslich. Aus obiger Tabelle ersieht man, wie es der Technik allmälig gelungen ist, den Gehalt des Anilinroths an diesen in Wasser unlöslichen, harzigen Verunreinigungen von 30 bis auf 1,5 Proc. herunter zu bringen; zugleich zeigen die Daten, wie der Marktpreis auch der neueren Sorten Anilinroth nicht immer im Verhältniss zum effektiven Gehalt derselben an wirklichem wasserlöslichem Farbstoff steht.

J. Wolff und R. Betley[1]) nahmen in England auf die Darstellung von Anilinfarben folgende zwei Patente: 1) Man mengt 3 Th. Anilin mit 2 Th. Zinnchlorür und 1 Th. Nitrobenzol, lässt es ruhig stehen, bis die erste Reaktion vorüber, erhitzt dann die Mischung auf 200—220° so lange, bis eine herausgenommene Probe, in kochendes Wasser getropft, demselben eine bräunlichgelbe Färbung ertheilt. Wenn dieser Zustand eingetreten ist, gewöhnlich nach 8—9 Stunden, hört man mit dem äusseren Erhitzen auf und behandelt die Masse mit Wasserdampf, um unzersetztes Anilin, Diphenylamin etc. fortzuschaffen. Nach dieser Reinigung extrahirt man mittelst wiederholten Kochens in sehr verdünnter Salzsäure (1 Säure auf 50 Wasser), später mit nur angesäuertem Wasser, sammelt die Auszüge, filtrirt und schlägt mit Aetznatron nieder. Die ersten zwei oder drei Auszüge werden nicht mit den folgenden vermischt; sie werden auf Wiedergewinnung des Zinnsalzes behandelt. 2) 3 Th. Anilin, 1 Th. Nitrobenzol und 2 Th. Salzsäure werden auf 190—240° erhitzt und das Produkt wird, wenn eine Probe desselben mit Wasser sich gelbbraun färbt, mittelst heissem Wasser unter Druck extrahirt. Der Auszug wird entweder sogleich zum Färben verwendet oder durch Behandlung mit einem alkalischen Carbonate in feste Form überführt. — (Später[2]) geben die Patentträger an, man solle zu der Vorschrift sub *Nr.* 2 noch 1 Aequiv. Brom oder Jod zufügen.)

1) J. Wolff und R. Betley, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 417 und 1756; Dingl. Journ. CCXXV p. 112; Chem. Centralbl. 1877 p. 496 und 816; Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVIII Nr. 1 p. 45.

2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 1757.

Wie Otto N. Witt[1]) bemerkt, stammt der Name Induline für alle aus der Einwirkung von salzsauren Amiden auf Amidoazokörper unter Salmiakabspaltung hervorgehenden blauen Farbstoffe (Indulin, künstl. Indig, Nigrosin) von H. Caro. Gemäss seinen Anschauungen über die Constitution der Theerfarbstoffe[2]) bespricht Otto N. Witt[3]) das Safranin[4]), seine Bildung und seine Constitution[5]).

P. Monnet und Fr. Reverdin[6]) verlangten die Oeffnung eines versiegelten Packets, das sie am 30. Novbr. 1874 in der Pariser Akademie deponirt haben, dessen Hauptinhalt die Darstellung der Alkylchlorüre und deren Anwendung in der Theerfarbenbereitung betrifft. Das Methylanilingrün wurde bisher dargestellt durch Einwirkenlassen des Methylnitrates auf eine alkoholische und alkalische Lösung von Methylanilinviolet. Den Verff. ist es gelungen, seit März 1874 mit Erfolg das Methylnitrat durch Chlormethyl zu ersetzen. Letzteres wird erhalten, indem man bei 100° einige Stunden lang in einem Autoclaven ein Gemenge von 1 Mol. Methylalkohol und 1 Mol. Salzsäure von 23° B. erhitzt ($CH_3OH + HCl = H_2O + C_2H_3Cl$). Der Druck steigt bis auf 30—35 Atmosphären. Man erhält 75 Proc. Chlormethyl von der theoretisch zu erwartenden Ausbeute. Dieses Chlormethyl lässt man in einem Autoclaven auf eine alkalisch gemachte Lösung von Methylanilinviolet in Methylalkohol einwirken. Das Produkt der Reaktion mit Alkali destillirt und filtrirt, wird mit einer Säure und mit Zink behandelt und dann der grüne Farbstoff (Methylanilingrün[7])) mittelst Kochsalz gefällt. Wendet man anstatt des Methylanilin Rosanilin an, so erhält man Hofmann's Violet. Bei Gelegenheit der Veröffentlichung einer Arbeit über amidirte Azoverbindungen der Toluylreihe ergeht sich R. Nietzki[8]) in Betrachtungen über die Natur des Azodiphenylblau (und über die Constitution des Rosanilins)[9]). Wie M. Reimann[10]) mittheilt, bringt die Aktiengesellschaft für Anilinfarbenfabrikation in Berlin einen rothen Farbstoff unter dem Namen Coccin in den Handel, der mit Erfolg als Ersatz der Cochenille Verwendung findet.

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 874; Reimann's Färber-Zeit. 1877 Nr. 20 p. 153.
2) Jahresbericht 1876 p. 964.
3) Otto N. Witt, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 875; Monit. scientif. 1877 Juillet p. 691.
4) Vergl. Jahresbericht 1869 p. 572; 1872 p. 654; 1873 p. 780.
5) In einer weiteren Mittheilung bespricht O. N. Witt die Einwirkung primärer Amine auf Diphenylnitrosamin, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 1309; Chem. Centralbl. 1877 p. 600.
6) P. Monnet und Fr. Reverdin, Compt. rend. LXXXV p. 781; Monit. scientif. 1878 Nr. 433 p. 124.
7) Vergl. Jahresbericht 1873 p. 788 und 789.
8) R. Nietzki, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 667; Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVIII Nr. 8 et 9 p. 395.
9) Vergl. Jahresbericht 1872 p. 659; 1876 p. 949 und 977.
10) M. Reimann, Färber-Zeit. 1877 Nr. 20 p. 154.

Fr. Goppelsröder[1]) hat seine Versuche über die Herstellung von Anilinfarben mittelst *Elektricität* fortgesetzt. Im letzten Jahresberichte[2]) referirten wir über die Bildung von elektrolytischem Anilinschwarz, heute berichten wir über die Resultate von Versuchen mit anderen Benzolderivaten. Die Salze des krystallisirten Toluidin, sowie die Salze des von Rosenstiehl entdeckten Pseudotoluidin verhalten sich ganz anders als diejenigen des Anilin. Die ersteren geben am positiven Pol eine braune Substanz, welche sich in Alkohol löst und Seide und Wolle braungelblich färbt. Bei Anwendung von Pseudotoluidinsalzen bildet sich am positiven Pol eine violette Färbung, welche durch verdünnte Salpetersäure oder durch eine Lösung von Kaliumpermanganat roth wird. Das Pseudotoluidin unterscheidet sich also sehr scharf vom krystallisirten Toluidin.

Bei der Elektrolyse sowohl des Chlorhydrat als auch des Sulfat des krystallisirten Toluidin zeigt sich am negativen Pol nur eine sehr schwache gelbbräunliche Färbung, selbst wenn der galvanische Strom während mehrerer Tage hindurch gegangen ist. Am positiven Pole aber ist die Reaktion sehr stark und es bildet sich ein rothbrauner Absatz, der sich mit gleicher Farbe in Alkohol löst; die alkoholische Lösung färbt Seide und Wolle rothorange bis braun und mit Albumin gebeizte Baumwolle manganbraun. Seifenlösung greift in der Kochhitze die auf Seide und Wolle fixirte Farbe wenig an, sehr stark aber die auf Baumwolle fixirte. Bei Anwendung von Chlorhydrat oder Sulfat des Pseudotoluidin färbt sich die Lösung, sowie die als Stromleitung dienende Seide am negativen Pole höchstens gelbbräunlich, und es bildet sich dort kein Absatz. Am positiven Pol zeigt sich nur ein leichter grüner oder schmutzig violetter Absatz, der sich in Alkohol mit grüngrauer Farbe löst. Auf dem Boden der Zersetzungszelle zeigt sich höchstens ein kleiner Absatz, welcher sich in Alkohol mit brauner Farbe löst. Der Seidenconduktor wird am positiven Pol zum Theil graulich, zum Theil etwas violett. Die Flüssigkeit ist rothviolett gefärbt. Bei Concentration der durch die Elektrolyse erhaltenen Flüssigkeit lagert sich an die Wände der Schale ein in Alkohol löslicher blauvioletter Farbstoff ab; durch weiteres Concentriren der Mutterlauge bildet sich ein neuer violetter Absatz, der in Alkohol mit rothvioletter Farbe löslich ist. Wird die Verdampfung noch weiter fortgesetzt, so bildet sich ein neuer Absatz von metallischem Glanz und krystallinischem Aussehen, der sich in Alkohol mit rosa Farbe löst. Die letzte Mutterlauge ist roth und färbt Seide rosaroth, während mit den vorhergehenden Mutterlaugen rothviolette und blauviolette Färbungen erzeugt werden. Die Gemische des Anilin- und der Toluidinisomeren verhalten sich anders wie die

1) Fr. Goppelsröder, Etudes électrochimiques etc. Mulhouse 1876 (ferner Dingl. Journ. CCXXIII p. 317, 634; Industrie-Blätter 1877 Nr. 29 p. 259).

2) Vergl. Jahresbericht 1876 p. 970.

einzelnen Basen; so färbt sich z. B. eine wässerige Lösung von je 1 Mol. Anilinchlorhydrat auf 2 Mol. Chlorhydrat des flüssigen Toluidin am positiven Pol roth. Anilin des Handels oder Anilin für Roth, durch Schwefelsäure oder Salzsäure unvollständig gesättigt und in wässeriger Lösung mit Zusatz von Ammoniak, gab am positiven Pole als Hauptprodukt einen rothen und als Nebenprodukt einen violetten Farbstoff. Am negativen Pole zeigte sich keine Färbung und es bildete sich kein Absatz. Die Flüssigkeit am positiven Pole färbte sich dagegen roth, und es bildete sich ein Niederschlag, der in Alkohol mit rothvioletter Farbe löslich war. Nach dem Verdampfen hinterlässt die Flüssigkeit einen rothen Rückstand, der zuerst an Aether einen rothgelben, dann an Alkohol und schwieriger an Chloroform zwei verschiedene Farbstoffe abgab, einen rothen und einen violetten. Es bildet sich also unter diesen Umständen ein rother Farbstoff neben einem violetten. Schon Runge hatte 1834 gezeigt, dass das Anilin mit Chlorkalk blaue, violette und rothe Färbungen gibt. A. W. Hofmann erhielt 1843, indem er Salpetersäure auf Anilin einwirken liess, scharlachrothe, gelbe und blaue Farbstoffe. Und heute noch, in der Fabrikation des gewöhnlichen Anilinroth oder des Fuchsin, bildet sich neben Rosanilin unter anderen Nebenprodukten das Mauvanilin $C_{19}H_{17}N_3$, dessen Salze die Wolle und Seide violetblau färben, sowie Violanilin $C_{18}H_{15}N_3$, dessen Salze die Seide und Wolle schwarzbraun mit violettem Reflex färben. Die Farbe, welche Cerise genannt wurde, ist auch unter den Nebenprodukten der Fuchsinfabrikation und bleibt in Lösung, wenn man das Fuchsin mit Kochsalz niederschlägt. Die Analyse muss entscheiden, ob der rothe Farbstoff, der unter den Produkten der Elektrolyse, der Gemische von Anilin und flüssigem Toluidin gefunden worden ist, derselbe ist wie die Cerisefarbe, deren Formel noch nicht bestimmt worden ist. Hinsichtlich der violetten Farbstoffe, welche durch Elektrolyse der Salze des reinen Anilins und der Gemische von Anilin und Toluidin erhalten worden sind, müssen auch die Resultate ihrer Elementaranalysen mit denen der Analysen der verschiedenen Produkte der Oxydation des mehr oder weniger reinen Anilin des Handels, sowie der violetten Nebenprodukte der Fuchsinfabrikation verglichen werden.

Indem wir hier aus Rücksicht auf den verfügbaren Raum die Resultate übergehen, welche bei Elektrolyse der Anilin- und Toluidinsalze in Gegenwart von Nitrat, Nitrit oder Chlorat des Kalium in wässeriger Lösung erhalten wurden, bemerken wir, dass die Salze des Methylanilin am positiven Pole einen violetten Farbstoff geben, doch wurden auch je nach den Umständen andere Färbungen, unter Anderen eine blaue Färbung, beobachtet. Die Elementaranalyse wird zeigen, ob es dasselbe Violet wie das schon im Jahre 1861 von Ch. Lauth erhaltene ist. Sowohl bei Anwendung von salzsaurem als auch von schwefelsaurem Methylanilin blieb die Flüssigkeit am negativen Pol immer farblos oder fast farblos, wenn der Luftzutritt so viel als möglich verhindert wurde. Die *Salze des Diphenylamin* geben am positiven Pole ein blaues, in

Alkohol lösliches Produkt. Gemische von Diphenylamin und Ditoluylamin oder von Diphenylamin, Ditoluylamin und Phenyltoluylamin — so wie sie zur Darstellung von Diphenylaminblau oder Triphenylrosanilinblau angewendet werden, geben, wenn sie in Salzform dem galvanischen Strom ausgesetzt werden, diese schöne in Alkohol lösliche blaue Farbe. Methyldiphenylamin, welches, wie Bardy gezeigt hat, mit verschiedenen oxydirenden Agentien eine blaue oder violette Farbsubstanz liefert, erleidet dieselbe Umänderung auf elektrolytischem Wege. Beim Durchleiten des galvanischen Stromes durch die angesäuerte wässerige Lösung des Phenols oder eines Phenolats entsteht ein brauner Körper. Am negativen Pol bleibt die Flüssigkeit ungefärbt, am positiven färbt sie sich braungelb bis braunroth. Nach dem Verdampfen bleibt ein braungelber Rückstand. Der auf der positiven Platinelektrode entstandene braungelbe oder braunrothe Absatz löst sich mit denselben Färbungen im Alkohol auf; der braune Farbstoff färbt die Wolle und Seide ohne Beizen. Die *Naphthylaminsalze* in neutraler oder saurer Lösung geben beim Behandeln mit dem galvanischen Strom einen violetten Farbstoff. Am negativen Pol zeigen weder Flüssigkeit noch Blech die geringste Färbung; aber am positiven Pol färbt sich die Flüssigkeit gelb und die Elektrode bedeckt sich mit einem bräunlich violetten Absatz, welcher getrocknet und mit Benzol geschüttelt dieses rothbraun färbt, während ein brauner Farbstoff ungelöst bleibt. Durch Elektrolyse eines Gemisches von *Anthrachinon* und Aetzkali lässt sich Anthrachinon wenigstens theilweise in Alizarin überführen; die bezüglichen Versuche sind noch nicht abgeschlossen; die Umwandlung von Alizarin in Purpurin oder umgekehrt gelang jedoch nicht. Alle die hier erwähnten Erscheinungen beruhen auf der Zersetzung des Wassers oder eines seiner alkalischen Derivate durch den galvanischen Strom. Die Chemie der Farbstoffe wird in den angedeuteten Forschungen ein um so fruchtbareres Feld finden, als ja die Oxydationen und Deshydrogenationen in der Erzeugung der Farbstoffe eine der wichtigsten Rollen spielen. Es ist zu hoffen, dass, wenn die dynamische Elektricität leichter und billiger zu gewinnen ist, die Industrie sich ihrer wird bedienen können, um Farbstoffe und andere Produkte zu fabriciren. (In der Dollfus'schen Fabrik zu Mülhausen i. E. sollen jetzt mittelst einer dynamo-elektrischen Maschine, die starke elektrische Ströme liefert, umfassende Versuche über den hier besprochenen Gegenstand angestellt werden.) —

A. W. Hofmann[1]) berichtet über einen neuen orangerothen Farbstoff, welcher unter dem Namen Chrysoïdin seit Mitte 1876 von der Firma W. Thomas und Dower in London auf den Markt gebracht, aber, wie es scheint, auch bereits von einigen continentalen

1) A. W. Hofmann, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 213; Dingl. Journ. CCXXV p. 197; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 126; Chem. Centralbl. 1877 p. 244; Reimann's Färber-Zeit. 1877 Nr. 12 p. 92; 13 p. 97; 14 p. 106; Monit. scientif. 1877 Nr. 431 p. 1156; Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVIII Nr. 6 et 7 p. 327.

Fabriken dargestellt wird. Der in dem Handel vorkommende Farbstoff ist ein nahezu reiner Körper. Die Analyse, mit dem einmal umkrystallisirten, bei 100° getrockneten Produkt angestellt, zeigte, dass hier ein Chlorhydrat von der Formel



$$C_{12}H_{12}N_4,HCl$$

vorlag. Versucht man diese Formel zu interpretiren, so ist man zunächst auf ein diamidirtes Azobenzol hingewiesen:



$$C_{12}H_8(NH_2)_2N_2 = C_{12}H_{12}N_4.$$

Hiermit treten aber auch alsbald Beziehungen zu wohlbekannten Körpern zu Tage, nämlich zu dem einfach amidirten und dreifach amidirten Azobenzol, welche beziehungsweise das von Gries und Martius studirte Anilingelb und, nach Gries und Caro, den Hauptbestandtheil des von Martius entdeckten Phenylenbrauns darstellen:

Monoamidoazobenzol	$C_{12}H_9(NH_2)\,N_2 = C_{12}H_{11}N_3$	Anilingelb.
Diamidoazobenzol	$C_{12}H_8(NH_2)_2N_2 = C_{12}H_{12}N_4$	Chrysoïdin.
Triamidoazobenzol	$C_{12}H_7(NH_2)_3N_2 = C_{12}H_{13}N_5$	Phenylenbraun.

Der neue Farbstoff liegt also zwischen den beiden altbekannten geradezu in der Mitte, und in der That stellt sich auch die Tinte des Chrysoïdins zwischen die des mono- und triamidirten Azobenzols. Die Darstellung der neuen Farbstoffe kann in folgender Weise erfolgen. Leitet man einen Strom von salpetriger Säure durch eine alkoholische Lösung von Anilin, so setzen sich, wie man aus den Untersuchungen von P. Gries[1]) weiss, bald Krystalle von Diazoamidobenzol ab, welche theilweise in das isomere Amidoazobenzol übergehen. Versetzt man die Flüssigkeit in diesem Stadium mit Phenylendiamin, so verändert sich die Farbe derselben nicht; fährt man aber mit dem Einleiten fort, bis die Anfangs gebildeten Krystalle sich wieder lösen, so entsteht auf Zusatz einer wässerigen Lösung von Phenylendiamin alsbald die tieforangegelbe Färbung des Chrysoïdins. Am auffallendsten gestaltet sich der Versuch, wenn man die durch den Ueberschuss von salpetriger Säure dunkel gewordene Flüssigkeit mit Wasser vermischt und in die auf diese Weise nahezu farblos gewordene Lösung Phenylendiamin eingiesst. Augenblicklich erfolgt die tiefrothe Färbung und es setzen sich, wenn die Lösungen einigermaassen concentrirt sind, auch sehr bald Krystalle von salpetersaurem Chrysoïdin ab. Die mit überschüssiger salpetriger Säure behandelte, alkoholische Lösung von Anilin enthält aber salpetersaures Diazobenzol und es war mithin die Reaktion nach der Gleichung:



$$C_6H_4N_2HNO_3 + C_6H_8N_2 = C_{12}H_{12}N_4,HNO_3$$

verlaufen. In der That lieferte denn auch auf die gewöhnliche Weise durch Aufleiten von salpetriger Säure auf einen Krystallbrei von Anilin-

1) Die Chrysoïdine, Tropäoline, das Anilingelb, das Phenylenbraun und das neuerdings von Poirrier in den Handel gebrachte violette Produkt sind gefärbte Diazokörper, deren Herstellung sich auf die Beobachtung von P. Griess stützt, dass die Diazokörper Amide und Phenole zu fixiren vermögen, um Verbindungen zu bilden, von denen viele als Farbstoffe sich erweisen. D. Redakt.

nitrat bis zur Lösung dargestelltes salpetersaures Diazobenzol auf Zusatz von Phenylendiamin sofort in reichlicher Menge einen tiefrothen Niederschlag von Chrysoïdinnitrat. Derselbe wurde durch mehrfaches Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt und schliesslich die Base mittelst Ammoniak aus der heissen Lösung des Nitrats abgeschieden. So wurde eine gelbe krystallinische Masse erhalten, welche alle Eigenschaften der aus aus dem Handelsprodukt gewonnenen zeigte. Eine ganze Reihe von dem Chrysoïdin analogen Farbstoffen gewinnt man, wenn man nach dem oben angegebenen Verfahren andere Monamine und Diamine mit einander vereinigt, wenn man also statt des Phenylendiamins Toluylendiamin und andere Diamine auf Diazobenzol einwirken lässt und wenn man auch überdies das Diazotoluol, Diazoxylol etc. in Mitleidenschaft zieht. Von den zahlreichen so bildbaren Körpern ist beispielsweis einer etwas näher untersucht worden, nämlich der durch Behandlung von Diazotoluol (aus Paratoluidin dargestellt) mit Toluylendiamin vom Schmelzpunkt 99° gewonnene. Der der Toluylreihe angehörige Farbstoff ist womöglich noch schöner als das Chrysoïdin. —

Hierzu bemerkte O. N. Witt[1]) (in Brentford bei London) dass das Chrysoïdin von ihm im Januar 1876 dargestellt und gleich darauf dessen Bereitung im Grossen in den Anilinfabriken von W. Thomas & Dower in Brentford und Fulham bei London eingeführt worden sei, wo dasselbe seit April 1876 regelmässig fabricirt worden ist. Das im Handel befindliche Produkt besteht aus einem feinen Krystallpulver. Unabhängig von Witt hat auch Caro in Ludwigshafen das Chrysoïdin dargestellt[2]).

Die Chrysoïdine, wie Witt[3]) ferner mittheilt, entstehen durch Einwirkung aromatischer Diazoverbindungen auf Metamidoderivate aromatischer Kohlenwasserstoffe. Das erste Glied der Chrysoïdinreihe, das Phenylphenylenchrysoïdin, $C_6H_5.N = N.C_6H_3(NH_2)_2$, ist Diamidoazobenzol. Die Darstellung des Chrysoïdins geschieht durch Vermischen einer einprocentigen Lösung eines Diazobenzolsalzes mit zehnprocentiger Phenylendiaminlösung, wobei ein blutrother Niederschlag entsteht. Durch Auflösen des so entstandenen Chrysoïdinsalzes in kochendem Wasser, Fällen der auf 50° erkalteten, etwa zehnprocentigen Lösung mit Ammoniak, Krystallisation aus dreissigprocentigem Alkohol und endlich aus siedendem Wasser erhält man die reine Base in feinen, schön gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 117,5°. Dieselben sind sehr

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 350; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 126; Chemic. News 1877 XXXV Nr. 908 p. 163.

2) Dokumente (u. A. ein Brief von P. Griess vom 20. Febr. 1877) über die Entstehungsgeschichte des Chrysoïdins, sowie lehrreiche Bemerkungen über die Verwerthung von chem. Entdeckungen bringt A. W. Hofmann, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 390.

3) O. N. Witt, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 654; Reimann's Färber-Zeit. 1877 Nr. 19 p. 148; Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVIII Nr. 6 et 7 p. 330; Chem. Centralbl. 1877 p. 372.

wenig löslich in kaltem, schwer löslich in siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Anilin. Das Chrysoïdin ist eine ziemlich starke Base, die indess nur mit einem Molekül Säure beständige Salze bildet. Diese lösen sich unzersetzt mit prachtvoll gelber Farbe in heissem Wasser, auf Zusatz eines grossen Säureüberschusses entstehen die schön carminroth gefärbten, zweifach sauren Salze, die indessen in festem Zustande nicht erhalten werden können. Die einfach sauren Salze krystallisiren aus ihren heissen Lösungen in zwei verschiedenen Krystallformen, die oft nebeneinander gefunden werden. Durch langsames Erkalten entstehen derbe, stark glänzende, anthracitschwarze Oktaëder, die sich oft treppenförmig gruppiren. Bei raschem Erkalten, bei Gegenwart von viel Säure und bei Anwendung gewisser Lösungsmittel entstehen lange, blutrothe, glänzende Prismen, die sich meist fächer- oder handförmig gruppiren. Je rascher sie sich bilden, desto dünner werden sie und bei sehr schnellem Erkalten gesteht die ganze Flüssigkeit zu einer hochrothen, aus den eng verschlungenen mikroskopisch feinen Nadeln gebildeten Gallerte. In diesen Eigenschaften sind sich das Chlorhydrat, Nitrat, Sulfat und Oxalat täuschend ähnlich. Das Acetat ist ein unkrystallisirbarer, grün schillernder, schwarzer, in kaltem Wasser in jedem Verhältniss löslicher Syrup. Das Chlorhydrat bildet mit Metallchloriden Doppelsalze, die meist gut krystallisiren. Das Zinkdoppelsalz fällt als krystallinischer, braunrother Niederschlag beim Zusatz einer Lösung von Zinkchlorid zu einer warmen Chrysoïdinchlorhydratlösung. Dasselbe ist in kaltem, reinen Wasser ziemlich löslich, unlöslich in einer Lösung von Zinkchlorid. Von Derivaten des Chrysoïdins wurden dargestellt: Dimethyl-, Dibenzyl-, Tetramethyl- und Diacetylchrysoïdin. Durch schwache Reduktionsmittel, wie Zinkstaub und Essigsäure, scheinen Hydrazokörper zu entstehen. Die energische Einwirkung von Zinn und Salzsäure aber führt zur endgültigen Spaltung der Azokörper unter Entstehung von Anilin und einer anderen Base, die wegen ihrer grossen Oxydirbarkeit nicht isolirt werden konnte, durch Vergleichung aber als Triamidobenzol erkannt wurde. Bei der trocknen Destillation des Chrysoïdins sowie verschiedener Derivate desselben entsteht ebenfalls Anilin und Chrysoïdinindulin (s. u.). Durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 150 bis 160° tritt unter Wasseraufnahme eine vollständige Spaltung des Chrysoïdinmoleküls ein; so entsteht Phenol und ein braunrother Körper, wahrscheinlich identisch mit dem durch Oxydation von Triamidobenzol entstehenden. Ausserdem wird Stickstoff frei. Ferner erzeugt das Chrysoïdin in Berührung mit aromatischen Amiden, wie alle Amidoazokörper, neue Farbstoffe aus der zahlreichen Gruppe der Induline (so nennt der Verf. nach Caro's Vorgange alle durch Einwirkung aromatischer Amine auf salzsaure Amidoazokörper entstehenden meist blauen oder violetten Farbstoffe) und wird so zur Muttersubstanz einer neuen Reihe von Farbstoffen. Dargestellt ist bis jetzt das Einwirkungsprodukt des Anilins, ein schmutzig violetter Körper, allem Anschein nach identisch

mit dem aus den Rückständen der trocknen Destillation des salzsauren Salzes darstellbaren Farbstoff. Mit salpetriger Säure scheint das Chrysoïdin unter Umständen eine Diazoverbindung bilden zu können, die indess sehr zersetzlich ist. Wird Chrysoïdin mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, so entsteht Chrysoïdinsulfonsäure, $C_6H_4(SO_3H)N = N(C_6H_4)NH_2)_2$, welche ein rothes metallglänzendes, dem rothen Phosphor ähnliches Pulver ist, mit Metallen Salze gibt, indess auch basische Eigenschaften besitzt und in heisser verdünnter Salzsäure ziemlich löslich ist. Es wurden das Natrium-, Barium-, Kupfer- und Eisenoxydsalz derselben dargestellt.

Witt[1]) bespricht endlich einige neue Farbstoffe, nämlich a) *Jaune acide*, ein hydroxylirtes sulfonirtes Azobenzol; b) die Tropäoline, verschiedene von der Firma W. Thomas und Dower fabricirte neue Orangefarbstoffe, welche als Sulfosäuren hydroxylirter und amidirter Azokörper dem Färber vortreffliche Dienste leisten[2]).

Armand Müller[3]) stellte Versuche an über die Einwirkung von Kaliumnitrit auf Nitroanilin und Acetonitranilid. Werden die nicht zu verdünnten, mit Salpetersäure versetzten wässerigen Lösungen des Nitracetanilins oder des Nitranilins mit Kaliumnitrit behandelt, und zwar so, dass auf 1 Aeq. dieser Stoffe mindestens $1^1/_2$—2 Aeq. Nitrit angewandt werden, sodann das Produkt nach beendigter Reaktion mit concentrirtem Ammoniakgeist versetzt, so scheidet sich augenblicklich unter lebhafter Stickstoffentwicklung ein intensiv roth gefärbter krystallinischer Körper aus, der, gewaschen und nach dem Trocknen zerrieben, ein homogenes rothbraunes Pulver darstellt. — Intensiv gelb gefärbte Mutterlauge enthält u. A. Diazoamidonitrobenzol. Die sämmtlichen Eigenschaften der rothen Substanz (die nach Reimann[4]) identisch mit dem neuen orangerothen Farbstoff, dem Helioxanthin ist) stimmen mit denjenigen überein, welche M. Vogel[5]) für seinen gelben Farbstoff, das Zinalin, den er aus Rosanilinsalzlösungen durch Einwirkung von salpetriger Säure darstellt, angibt. — Die Substanz ist schwer löslich in kaltem und selbst kochendem Wasser, leicht löslich dagegen und mit rother Farbe in Alkohol und Aether, auch in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Aetzalkalien lösen ihn mit prachtvoll blutrother Farbe, aus welchen Solutionen er durch Säuren

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 1509.

2) Vergl. ferner über die gefärbten Azokörper Noelting, Monit. scientif. 1878 Janv. p. 37. (Ueber die von A. Poirrier in Paris gelieferten Orange's und Chrysoïne bringt Reimann's Färber-Zeit. 1877 Nr. 23 p. 179; 31 p. 242 Mittheilungen.)

3) Armand Müller, Chem. Centralbl. 1877 p. 204; 223; Muster-Zeit. 1877 Nr. 19 p. 150.

4) Reimann's Färber-Zeit. 1877 Nr. 22 p. 172.

5) Max Vogel, Die Anilinfarben (Leipzig 1866) Bd. p. 100 (vergl. über die Bildung des Zinalins die Arbeiten von Graebe und Caro, Jahresbericht 1875 p. 960 und R. v. Wagner's Abhandlung über die Rosolsäure, Dingl. Journ. CCXXV p. 195).

in gelben Flocken ausgeschieden wird. Er ist ein eigentlicher Farbstoff der Seide, nach Zugabe von Essigsäure zur Flotte, prachtvoll gelb färbt. In einer Ammoniakatmosphäre nimmt so behandelte Waare einen überaus schönen Scharlachton an, der indessen in gewöhnlicher Luft nach einiger Zeit wiederum verschwindet. Auf einfachere Weise und in grösseren Mengen wird er leicht dargestellt durch Erhitzen einer Lösung von 1 Gewichtstheil Acetanilid in 8 Gewichtstheilen Salpetersäure auf 75° C.; Versetzen der Lösung nach beendigter Reaktion mit ihrem gleichen Volumtheil kochenden Wassers, Filtriren durch Glaswolle und Behandeln der Flüssigkeit mit Kaliumnitrit und Ammoniak wie oben angegeben. — Eine vorläufige Elementaranalyse ergab Zahlen, zu welchen am Besten die Formel $C_{18}H_{13}N_3O_8$ passt. Demnach dürfte der Körper wahrscheinlich Phenol-di-diazonitrobenzol sein, was zufolge seiner Bildungsweise nicht unmöglich erscheint. Bekanntlich werden Anilin und seine Substitutionsprodukte durch salpetrige Säure in Diazokörper verwandelt. Beim Kochen mit Wasser, oder beim Behandeln mit Alkalien liefern dieselben Phenolderivate, eventuell Phenol-Azotamine, zu welcher Körperklasse unzweifelhaft obiger Farbstoff gerechnet werden muss. Die näheren Eigenschaften und Zersetzungsprodukte dieser interessanten Substanz wird Verf. weiter verfolgen.

Bei den verhältnissmässig billigen Preisen des Brom suchten H. Brunner und R. Brandenburg[1]) (in Lausanne), zu ermitteln, ob das Brom nicht vielleicht vortheilhaft in der Anilinfarbenindustrie zu verwenden sei, ein Gedanke, der schon vor 8 Jahren von A. W. Hofmann ausgesprochen ward. Sie begannen ihre Untersuchung zunächst mit dem Violet; die in quantitativer Beziehung günstigen Resultate, zu denen sie gelangten, veranlassten sie alsdann, die Untersuchung weiter auf andere Farben auszudehnen.

α) *Methylviolet.* Von Gräbe und Caro's Ansicht ausgehend, dass dem Methylviolet wahrscheinlich das Tetramethylrosanilin zu Grunde liegt, liessen Brunner und Brandenburg auf 3 Mol. Dimethylanilin 3 Mol. Brom einwirken und hat sich im Verlaufe der Arbeit gezeigt, dass dieses in der That das einzig günstige Verhältniss ist. Das verwendete Dimethylanilin war chemisch rein; es wurde aus reinem käuflichen Material durch Ausfrierenlassen und nochmaliges Fraktioniren erhalten und siedete genau bei 192° C. Zu einer Operation wurden in der Regel 10 bis 12 Grm. desselben verwendet und wurde das Brom in ganz schwachem Strahl unter fortwährendem Umrühren in der Weise aus einem Scheidetrichter zufliessen gelassen, dass derselbe stets in die Flüssigkeit tauchte; stellt man gleichzeitig das Gefäss in kaltes Wasser, so gelingt es ohne grosse Mühe, eine heftige Reaktion zu vermeiden. Es entweicht stets eine gewisse Menge Bromwasserstoff,

---

1) H. Brunner und R. Brandenburg, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 1844; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 483; Chem. Centralbl. 1878 p. 20.

dessen Entwickelung jedoch nach beendigtem Eintragen des Brom aufhört und erst wieder beim Erhitzen der Masse über 120° eintritt. Das Einwirkungsprodukt bietet eine zähe, schmutzig grüne Masse dar, die auf verschiedene Weise in das Violet verwandelt werden kann. Man kann dieselbe, nach Zusatz von etwas Essigsäure, mit Quarzsand vermengt in dünne Kuchen formen und alsdann im Luftbade erhitzen, oder aber man erhitzt auf dem Oel- oder Sandbad unter fortwährendem Umrühren so lange auf 120°, bis eine herausgenommene Probe erstarrt und auf Zusatz von Wasser mit Kupferglanz sich abscheidet. Das Produkt wird sodann mit Benzol gewaschen, in siedendem, essigsäurehaltigen Wasser gelöst, der Farbstoff mit Kochsalz abgeschieden, abfiltrirt, in wenig Alkohol wiederum gelöst, nochmals filtrirt und nun auf dem Wasserbade verdampft. Hat man die Erhitzung nicht über 120° gesteigert, so hinterbleibt eine dunkelblaue, kupferglänzende, an der Luft jedoch leicht zerfliessende Masse, die sich in Wasser und Alkohol mit prachtvoll blauvioletter Farbe löst und Seide und Wolle etwa mit derselben Intensität wie die Handelswaare 4 B färbt. Es genügen 0,1 Grm. Substanz, um 1 Grm. Seide vollkommen gesättigt zu färben. Die Analyse dieses Blauviolet, welches wohl noch nicht vollkommen rein war, ergab auffallender, aber unzweifelhafter Weise 4 Mol. Bromwasserstoff auf 1 Mol. Tetramethylrosanilin. Erhitzt man dieses Tetrabromhydrat über 120°, so entweicht Bromwasserstoff, und steigt die Temperatur nicht über 160°, so erhält man je nach dem angewendeten Wärmegrad Farbstoffe, die mit Zunahme der Temperatur und Verlust an Bromwasserstoff an rother Nüance gewinnen. Bis 140° bildet sich ein Rothviolet, welches wohl dem 2 B, bis 160° ein solches, das ungefähr dem B des Handels entspricht. Diese Rothviolet wurden in derselben Weise, wie oben beim Blauviolet angegeben, abgeschieden: dieselben bilden jedoch keine zerfliessliche Masse mehr, sondern stellen nach dem Zerreiben ein cantharidengrünes, in Wasser und Alkohol lösliches Pulver dar. Die Brombestimmung eines Rothviolet ergab Zahlen, welche annähernd dem Dibromhydrat entsprechen. Wird die Temperatur auf 170 bis 180° gesteigert, so löst sich die Masse auf, nimmt eine dunkelbraune Färbung an, löst sich in Alkohol völlig mit rother Farbe auf und färbt Seide schön rothbraun.

Da die schönsten blauvioletten Nüancen des Handels durch Einführen von Benzyl in das Methylviolet erhalten werden, so wurde auch versucht, diese Farben darzustellen. Es wurden 3 Mol. Dimethylanilin, 3 Mol. Benzylchlorür und 2 Mol. Brom am Rückflusskühler bis auf 120° 4 Stunden lang erhitzt. Es resultirte eine dickflüssige Masse, die an Wasser einen meergrünen Farbstoff abgab, der Seide schön blaugrün anfärbt; es hinterblieb eine geringe Menge eines in Wasser unlöslichen, in Alkohol mit blauer Farbe löslichen Körpers. Wendet man statt 3 Mol. Benzylchlorür $2^1/_2$ Mol. desselben auf 3 Mol. Dimethylanilin an, so erhält man nach dem Ausziehen mit Wasser und Aussalzen im erstern Fall einen hellblauen, im letztern Fall einen schön dunkel-

blauen Farbstoff. Alle drei benzylirten Violette sind fest und haben Kupferglanz.

β) Diphenylaminblau. Eine der Bereitungsweisen des Diphenylaminblau war bekanntlich die Oxydation eines Gemenges von Diphenylamin und Phenyltoluylamin mit anderthalb Chlorkohlenstoff, der sich, zwei Atome Chlor verlierend, in Perchloräthylen und die Amine in Triphenylrosanilin, die dem Diphenylaminblau zu Grunde liegende Base, verwandelte. Nach den angeführten Resultaten lag es nahe, das Triphenylrosanilin durch Einwirkung von Brom auf Diphenylamin und Toluidin nach folgender Gleichung erhalten zu können:

$$2C_{12}H_{11}N + 2C_7H_9N + 6Br = NH_3 + 6HBr + C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3$$
Diphenylamin Toluidin Triphenylrosanilin.

Zur Ausführung des Versuches wurden 2 Mol. Diphenylamin und 2 Mol. Orthotoluidin in Eisessig gelöst und allmälig 6 Mol. Brom zufliessen gelassen; die Masse wurde alsdann in eine tubulirte Retorte mit eingesenktem Thermometer gegeben, der Eisessig zunächst abdestillirt, alsdann einige Stunden auf 150° und schliesslich so lange auf 180° erhitzt, bis die Masse fest wurde und Kupferglanz zeigte. Dabei konnte die Bildung von Bromammonium und Bromwasserstoff nachgewiesen werden, und wenn schon analytische Belege noch nicht vorliegen, so lassen die Eigenschaften des Produkts doch kaum daran zweifeln, dass ein Triphenylrosanilin erhalten worden war. Zur Reinigung wurde die Schmelze in Anilin gelöst, die Lösung alsdann in Salzsäure gegossen, der abgeschiedene Farbstoff absetzen gelassen, dann auf ein Filter gebracht und ausgewaschen. Nach dem Trocknen betrug die so erhaltene, in Alkohol mit blauer Farbe lösliche Masse 60 Proc. des angewendeten Materials. Zur weitern Reinigung wurde der Farbstoff abermals in 40 Theilen Alkohol gelöst und dazu 2 Theile einer 20procentigen alkoholischen Aetznatronlösung gegeben und alsdann filtrirt. Auf dem Filter blieb ein Theil der Base von brauner Farbe zurück; dieselbe löst sich in salzsäurehaltigem Alkohol mit blauer Farbe auf, jedoch ist die Nüance nicht gerade schön. Die filtrirte alkoholische Lösung wurde alsdann in Salzsäure gegossen und einige Zeit bei Seite gestellt, das Abgesetzte auf ein Filter gebracht und gewaschen. Die Substanz ist in Wasser kaum löslich, löst sich jedoch leicht in Alkohol mit prachtvoll blauer Farbe und färbt Seide ungefähr wie die Handelswaare 3 B an.

Um weiter die Eigenschaften dieses blauen Farbstoffes zu studiren, wurde versucht, denselben auf folgende Weise in die in Wasser lösliche Form überzuführen. Es wurde zunächst durch Erhitzen von 1 Theil des Blau mit 10 Theilen concentrirter Schwefelsäure die Sulfosäure dargestellt; die Flüssigkeit wurde in die 30fache Menge Wasser gegossen, absetzen gelassen, der entstandene Niederschlag ausgewaschen, getrocknet und mit Aetznatron gesättigt. Nach dem Verdampfen wurde ein dunkelblaues, in Wasser völlig lösliches Pulver erhalten, welches Seide und Wolle blau anfärbt. Die Versuche wurden auch auf die

Gewinnung von Rosanilin ausgedehnt. Es wurden sowohl reines Anilin als auch festes und flüssiges Toluidin mit Anilin und der entsprechenden Menge Brom erhitzt. In allen drei Fällen wurde Fuchsin und ein in Wasser unlöslicher blauvioletter Farbstoff erhalten, jedoch nur geringe Mengen desselben.

R. Nietzki[1]) (in Leiden) hat seine im vorigen Jahre begonnenen Arbeiten über das Anilinschwarz[2]) fortgesetzt. Wir geben aus der Veröffentlichung (die an Druckfehlern keinen Mangel leidet) einen (hier und da verbesserten) Auszug. Es ist bekanntlich Ch. Lauth[3]), welcher im Jahre 1869 darauf aufmerksam machte, dass J. v. Fritzsche[4]) (1843) als der Entdecker des Anilinschwarz anzusehen sei, der es aus Anilin, Salzsäure und Kaliumchlorat erhielt[5]). Die ersten, welche das Anilinschwarz in die Färberei einzuführen versuchten, waren Willm[6]) und bald darauf F. C. Calvert, Lowe und Clift[7]); sie stellten mit Anwendung von Kaliumchlorat einen grünen Farbstoff, das Emeraldin und einen blauen, das Azurin dar. Das eigentliche Anilinschwarz wurde aber erst von Lightfoot[8]), welchem die Arbeiten von Cordillot, Paraf, Coquillon, A. Müller, R. Kayser, R. Meyer, H. Rheineck, Goppelsröder, Brandt, E. Schlumberger, Rosenstiehl, A. Guyard, Grawitz, Ch. Lauth u. A. folgten, eingeführt, über welche seit 1863—1876 im Jahresbericht referirt wurde.

Wenngleich das Anilinschwarz mit zu den am längsten bekannten Farbstoffen gehört, sagt Nietzki, so wisse man über seine Bildungsweise wenig, über seine Constitution nichts. Er sei indessen der Meinung, dass Emeraldin und Anilinschwarz identisch seien. Während R. Kayser[9]) aus seinen Arbeiten und Analysen dem Anilinschwarz die Formel $C_{12}H_{10}N_2$, Nietzki[10]) (im vorigen Jahre) die Formel $C_{18}H_{15}N_3$ und Goppelsröder[11]) die Formel $C_{24}H_{20}N_4$ gab, wurde Nietzki durch die Resultate der Analysen mehrerer Verbindungen des Anilinschwarz veranlasst, denselben die Formel $C_{30}H_{25}N_5$ zu geben, indem die schwarze Base zweisäurige Salze bilde. Wie bereits im vorigen Jahresbericht[12]) angeführt, erhielt Nietzki durch Auflösen

1) R. Nietzki, Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses 1877 Mai p. 318—329 (im Auszuge Reimann's Muster-Zeit. 1876 Nr. 23 p. 179).
2) Jahresbericht 1876 p. 974.
3) Ad. Wurtz, Dictionnaire de chimie Paris 1869 Tome I p. 325.
4) Journ. f. prakt. Chemie (1843) XXVIII p. 202 und Jahresbericht 1868 p. 650.
5) Den nämlichen Körper erhielt A. W. Hofmann (Annal. der Chemie und Pharm. XLIII p. 66) bei der Einwirkung von chloriger Säure auf salzsaures Anilin.
6) Bullet. de la soc. chim. 1860 p. 206.
7) Jahresbericht 1861 p. 586.
8) Jahresbericht 1864 p. 589; 1876 p. 994.
9) 10) 11) und 12) Jahresbericht 1876 p. 974—994.

von Anilinschwarz in Anilin eine neue Base, deren Salze blaue Farbstoffe waren, während der Base selbst eine rothe Farbe zukommt. Den Analysen zufolge ist der neue Körper einfach phenylirtes Anilinschwarz $C_{36}H_{29}N_5 = C_{30}H_{24}(C_6H_5)N_5$. Eine Aethylirung oder Methylirung ist dem Verf. bisher nicht gelungen. — Ziehe man sämmtliche Bildungsweisen des Anilinschwarz in Betracht, so ergebe sich, dass alle auf Oxydation oder Wasserstoffentziehung zurückkommen. Der Process gehe offenbar nach dem Schema vor sich:



$$\underbrace{nC_6H_7N}_{\text{Anilin}} = \underbrace{n(C_6H_5N)}_{\text{Anilinschwarz}} + nH_2$$

Charakteristisch für das Anilinschwarz ist die Löslichkeit desselben mit violetter Farbe in concentrirter Schwefelsäure, das Ausscheiden eines grünen Niederschlags bei Zusatz von Wasser, und der Uebergang der grünen Farbe in Violet beim Behandeln mit Alkalien. Die Anwendung des Anilinschwarz beschränkt sich bis jetzt fast ausschliesslich auf Kattundruck und Baumwollfärberei. Für die Wollfärberei wäre es erforderlich, es nach Art der Indigküpen in lösliche Form zu bringen, was bis heute noch nicht gelungen ist.

Zur Darstellung von Anilinschwarz lies sich W. J. S. Grawitz[1]) (in Paris) folgendes Verfahren patentiren. Ein Eisenoxydsalz wird mit Anilinöl erwärmt und der entstehenden dicken Flüssigkeit wird eine angesäuerte Lösung von Kalibichromat zugesetzt. Der Niederschlag wird erst mit reinem Wasser, dann mit alkalisch gemachtem ausgewaschen. Handelt es sich um Bedrucken von Zeugen, so druckt man mit einer Mischung obiger Substanzen und einem Klebemittel (Stärke, Gummi etc.) und entwickelt in der Trockenkammer. Statt des Eisensalzes kann das Salz irgend eines Metalles, das in zwei Oxydationsstufen auftritt, genommen werden.

A. M. Clark[2]) stellt Anilinschwarz (in England patentirt) in nachstehender Weise dar. Ein Eisenoxydsalz wird mit Anilinöl erwärmt und der entstehenden dicken Flüssigkeit wird eine angesäuerte Lösung von Kaliumdichromat zugesetzt. Der Niederschlag wird erst mit reinem Wasser, dann mit alkalisch gemachtem ausgewaschen. Handelt es sich um Bedrucken von Zeugen, so druckt man mit einer Mischung obiger Substanzen und einem Klebmittel (Stärke, Gummi u. s. w.) und entwickelt in der Trockenkammer. Statt des Eisensalzes kann das Salz irgend eines Metalles, das in zwei Oxydationsstufen auftritt, genommen werden.

---

1) W. J. S. Grawitz, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 224; Industrie-Blätter 1877 Nr. 13 p. 118; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 128.

2) A. M. Clark, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 224.

Fr. Goppelsröder[1]) beschreibt die Darstellung einer Anilinschwarz-Küpe und schildert ferner die Umwandlung des Anilinschwarz in eine rosa fluorescirende Substanz. Die Base des elektrolytischen Anilinschwarz löst sich in rauchender Schwefelsäure. Die Lösung mit Wasser verdünnt gibt einen grünen Niederschlag, welcher mit Wasser gewaschen sich darin mit grüner Farbe auflöst. Diese Lösung färbt Wolle grün, wird mit Alkalien grau und durch Säuren wieder grün; sie wird durch Hydrosulfite entfärbt, ebenso durch Zink und Säure und wird durch einige Tropfen rauchender Salpetersäure wiederum grün. Sie entfärbt sich gleichfalls mit Natriumamalgam, wird durch Hypochlorite blauviolet, dann rothviolet und durch schweflige Säure schliesslich wieder grün. Durch überschüssiges Hypochlorit wird sie gelbroth, beim Erhitzen gelb, durch Chlorwasser blauviolet, blau, violet und endlich weinroth. Mit Kupfersulfat gibt sie einen grünen Niederschlag, welcher im Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff behandelt, als Filtrat eine fast farblose Flüssigkeit gibt, die an der Luft wieder grün und durch Chlorwasser violet wird. Die alkalische blauviolette Lösung des grünen Niederschlags wird durch Säuren wieder grün und trübt sich später durch Abscheidung eines grünen Niederschlags; sie wird mit Hypochloriten rothviolet, beim Erwärmen orangeroth und selbst gelb; durch Brom und Chlor rothviolet, entfärbt sich aber durch Ueberschüsse jener Substanzen. Diese blauviolette Lösung wird durch reducirende Substanzen entfärbt. Wenn man sie mit Traubenzucker behandelt, so geht sie in braungelb über, wird aber an der Luft von Neuem blau und durch Hypochlorite sowie durch Chlor blauviolet. Sie wird durch hydroschwefligsaures Calcium reducirt, ebenso durch Zink und durch das von Prud'homme zur Reduktion des Indigos empfohlene Gemenge von Glycerin, zinnsaures Natrium und Natron. Gewebe, die in diese entfärbte Lösung getaucht werden, färben sich an der Luft rasch violet, dann blauviolet und blau und werden durch Säuren grün. Durch weitergehende Oxydation geht das helle Blau in Grau über, das dunkle Blau in Schwarz. Man kann daher sehr verschiedene Nüançen vom hellsten Grau bis zum Schwarz herstellen. Imprägnirt man die Faser mit der Lösung des Chromogens, so verändert sich dieses an der Luft in einen Farbstoff, welcher auf der Faser fixirt bleibt und durch Behandlung mit einem Oxydationsmittel (z. B. Eisenchlorid) in Grau oder Schwarz übergeht, welches nicht grün wird. Man kann den Faserstoff abwechselnd ins Bad tauchen und der Luft aussetzen, dann höher oxydiren und endlich das gewünschte Schwarz erzeugen. Man kann diese Schwarzküpe mit der Indigküpe verbinden. Auch kann man mit der Schwarzküpe drucken,

1) Fr. Goppelsröder, Compt. rend. LXXXIV p. 447; Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVII Nr. 9 p. 386; Bullet. de la soc. industr. de Rouen 1877 p. 1107; Chemic. News 1877 XXXV Nr. 905 p. 134; Dingl. Journ. CCXXIV p. 446; Muster-Zeit. 1877 Nr. 25 p. 198; 26 p. 204; Chem. Centralbl. 1877 p. 296.

also dieselbe als Zeichentinte benutzen etc. Zur Erklärung dieser Thatsachen und der Relationen zwischen dem Schwarz und seinen verschiedenen Derivaten war es nöthig, den Farbstoff zu analysiren und die Metamorphosen aller der genannten Körper zu studiren. Der Verf. ist damit beschäftigt. In der Erwartung noch weitergehender Resultate beschränkt er sich auf die Mittheilung folgender Hypothese. Die Elementaranalyse des elektrolytischen Anilinschwarz führte zu der Formel $C_{24}H_{20}N_4$. Die mitgetheilten Thatsachen scheinen anzuzeigen, dass die Constitution der Base durch die Formel auszudrücken ist. Hiernach

$$\begin{array}{c} C_6H_5N \\ | \\ C_6H_5N \\ | \\ C_6H_5N \\ | \\ C_6H_5N \end{array}$$

wäre sie eine Tetrazoverbindung. Durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure geht sie in die Mono- oder Disulfosäure über. Die Sulfosäuren geben farblose Wasserstoffderivate und alkalische Salze, welche sich im Wasser mit blauvioletter Farbe lösen und durch Hydrogenisationsmittel entfärbt werden. Die Wasserstoffverbindungen verlieren den Wasserstoff an der Luft und gehen in grün werdendes Schwarz über; dieses ändert sich durch Ueberoxydation in nicht grün werdendes Schwarz. Die hypothetischen Formeln, durch welche der Verf. die bis jetzt bekannt gewordenen Thatsachen ausdrückt, sind folgende:

1. 4 Mol. Anilin	2. 2 Mol. Hydrazobenzol	3. 2 Mol. Azobenzol	4. Hydrogenirtes Anilinschwarz
$C_6H_5NH_2$	C_6H_5NH	C_6H_5N	C_6H_5NH
	|	|	|
$C_6H_5NH_2$	C_6H_5NH	C_6H_5N	C_6H_5N
			|
$C_6H_5NH_2$	C_6H_5NH	C_6H_5N	C_6H_5N
	|	|	|
$C_6H_5NH_2$	C_6H_5NH	C_6H_5N	C_6H_5NH

5. Emeraldin		6. 2 Mol. grünwerdendes Schwarz	7. Ueberoxyd. nicht grünwerd. Schwarz
C_6H_5NH	HNC_6H_5	C_6H_5N	C_6H_5N
|	|	|	|
C_6H_5N	NC_6H_5	C_6H_5N	C_6H_4N
|	|		| ⟩ O (?)
C_6H_5N	NC_6H_5	C_6H_5N	C_6H_5N
|	|	|	|
C_6H_5N —	NC_6H_5	C_6H_5N	C_6H_4N

Der Verf. hat ferner die Base des elektrolytischen Anilinschwarz mit geschmolzenem zweifach-schwefelsaurem Kalium behandelt: hierbei entwickelt sich schweflige Säure und Stickstoff. Die geschmolzene Masse enthielt weder Sulfit noch Hyposulfit, noch Sulfid. Sie ertheilt dem Wasser eine gelbliche Farbe. Der im Wasser unlösliche Rückstand wurde mit concentrirter Schwefelsäure behandelt und die Lösung in Wasser gegossen, wobei ein reichlicher schwarzer Niederschlag entstand. Die Lösung färbt sich rothviolet und wurde durch Zusatz von Ammoniak fluorescirend. Der Niederschlag gab an Alkohol einen rosarothen Farb-

stoff ab, welcher ebenfalls fluorescirte und dieselben Spectral- und chemischen Reaktionen zeigte wie das Naphtalinrosa. Neben diesem Rosa entsteht auch eine kleine Menge eines violetten Farbstoffs. Verf. betrachtet diese Umwandlung des Anilinschwarz in einen rosa fluorescirenden Farbstoff als einen Akt von Deshydrogenation. Er setzt die Versuche über die Einwirkung der Disulfate und gewisser Sulfate auf verschiedene organische Körper fort und glaubt, dass dieselben als oxydirende oder deshydrogenirende Mittel noch einen weitgehenden Gebrauch finden dürften. — Wenn man nach der Behandlung der Base des Schwarz mit Disulfat die Masse durch siedendes Wasser, dann durch mit Schwefelsäure angesäuerten Alkohol erschöpft, so färbt sich dieser blassviolet. Behandelt man hierauf den Niederschlag mit Kalilauge, so wird diese rosaviolet und der Rückstand gibt an Alkohol einen blauen Farbstoff ab. Diese Resultate wurden nicht nur mit elektrolytischem Aninilinschwarz, sondern auch mit dem auf verschiedenen chemischen Wegen bereiteten Schwarz erhalten.

A. Trébault[1]) fand einen neuen Indicator für Säuren und Alkalien. Die Alkalisalze, sowie das Kalksalz der Pikraminsäure (oder des Dinitramidophenols) werden in alkalischer Lösung roth, in sauren Flüssigkeiten gelbgrün, und dieser Farbenwechsel lässt sich durch abwechselndes Zusetzen von Säuren und Alkalien beliebig oft wiederholen. Mit der rothen Lösung getränktes und getrocknetes Papier kann als Ersatz für Lackmuspapier dienen.

Anilinbroncefarbe[2]) stellt man nach O. Fiorillo in folgender Weise dar: 10 Theile Anilinroth und 5 Theile Anilinpurpur (Methylviolet) werden in 100 Theilen 95° Alkohol gelöst, indem das Gefäss mit der Mischung, um die Auflösung zu befördern, in ein Wasserbad gesetzt wird. Ist die Lösung erfolgt, so werden 5 Theile Benzoësäure hinzugefügt und 5 bis 10 Minuten lang gekocht, bis sich die grüne Farbe der Mischung in eine helle goldene Broncefarbe verwandelt hat. Die so erzeugte Farbe besitzt hohen Glanz, grosse Dauer und haftet fest an Papier, Papiermasse, Holz, Glas, Zinn, Porcellan, Leder, überhaupt an fast allen Stoffen. Sie lässt sich leicht mit einem Pinsel auftragen und trocknet in wenigen Minuten. Sie erfüllt ihren Zweck ebenso gut auf weissem wie farbigem Untergrunde und eignet sich der Leichtigkeit und ihrer Dauerhaftigkeit wegen für Damenschuhe, Pantoffeln und andere Lederwaaren, denen sie eine helle goldbroncene Färbung gibt. Sie soll auch an Metallen jeder Art festhaften und ist deshalb zu allen möglichen Verzierungen verwendbar.

J. Wolff und W. A. Byrom[3]) nahmen auf die Ausnutzung

1) A. Trébault, Journ. de Pharm. et de Chimie (4) XXIII p. 263; Arch. der Pharm. (3) 10 p. 65; Chem. Centralbl. 1877 p. 198.

2) O. Fiorillo, Polyt. Notizbl. 1876 Nr. 31 p. 320; Chem. Centralbl. 1876 p. 48.

3) J. Wolff und Byrom, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 417.

von Rückständen der Anilinfabrikation in England ein Patent. Zu den Mutterlaugen, aus denen Anilin in der vorstehend beschriebenen Weise niedergeschlagen worden, setzt man so lange ein Kupfersalz zu, als noch ein Niederschlag entsteht. Man filtrirt, versetzt den schmierigen Rückstand mit der entsprechenden Menge Aetznatron und destillirt.

Im vorigen Jahre wurde eine von Cl. Winkler[1]) (in Freiberg) angegebene Methode zur Aufarbeitung der Arsenrückstände der Fuchsinfabriken mitgetheilt, welche auf die Beobachtung gegründet ist, dass Natrium-Arseniat bei Anwesenheit von Calciumcarbonat reducirt wird. C. A. Martius[2]) (in Berlin) bemerkt nun dagegen, dass er dieser Methode keine wesentliche praktische Bedeutung zuschreiben könne, insofern durch sie keineswegs die Gefahren beseitigt werden, welche bei der Aufarbeitung so groser Mengen arsenhaltiger Massen, wie in der Fuchsinfabrikation in Frage kommen, entstehen. Als Punkte, welche in erster Linie gegen die praktische Ausführbarkeit des Winkler'schen Verfahrens zu sprechen scheinen, hebt er folgende hervor: 1) Das Verfahren lässt die schwarzen, harzigen, stark arsenhaltigen Rückstände, welche beim Auslaugen des Roh-Fuchsins zurückbleiben und 70 bis 80 Proc. des angewendeten Anilins betragen, ganz unberücksichtigt. 2) Beim Grossbetrieb wird der rückständige kohlensaure Kalk schwerlich frei von Arsen zu erhalten sein, sondern einen neuen arsenhaltigen Rückstand bilden. 3) Das vollständige Auslaugen der Soda aus dem kohlensauren Kalk dürfte im Grossen sehr schwierig, wenn auch nicht unmöglich sein. 4) Der Ballast an Kochsalz in den Arsenmutterlaugen wird sich nicht vermeiden lassen, wenn nicht eine sehr unvollkommene Zersetzung des arsensauren Rosanilins resultiren soll. Die grossen Mengen Kochsalz werden die Soda sehr bald für ihren Zweck unbrauchbar machen, wenn nicht vorher das Kochsalz durch Aussacken aus der Lauge entfernt wird. 5) Der Verlust an Soda ist auf mindestens 10 Proc., wenn nicht erheblich mehr, zu veranschlagen. 6) Die angegebene Quantität Kohle ist viel zu gering zur Abdampfung (wenn es auch durch die abgehende Hitze des Röstofens geschieht) der Arsenmutterlaugen bis zu einem Concentrationsgrade, bei welchem das arsensaure Natron nach dem Erkalten erstarren soll. 7) Obgleich sich theoretisch nichts gegen die Methode einwenden lässt, so spielt doch das unreine Rohmaterial eine so wesentliche Rolle, dass Versuche mit auf anderm Wege erhaltenen arsensauren Natron nicht als entscheidend angesehen werden können. Die Versuche mit wirklichen Rückständen waren aber nur Laboratoriumsversuche. 8) Es ist zu erwarten, dass die selbst im abgedampften und abgeschaumten arsensauren Natron noch

1) Jahresbericht 1876 p. 997.
2) C. A. Martius, Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses 1877 p. 155; Dingl. Journ. CCXXVI p. 317; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 126; Chem. Centralbl. 1878 p. 10.

zurückbleibenden organischen Verbindungen beim Glühen Destillationsprodukte liefern, welche den weissen Arsenik verunreinigen und dann auch bei der Darstellung von Arsensäure störend sein werden. 9) Winkler habe endlich ganz unberücksichtigt gelassen, dass in der That eine Aufarbeitungsmethode der Arsenrückstände nicht nur versuchsweise, sondern im grossen und regelmässigen Betriebe zu Haan bei Elberfeld längere Zeit in Ausführung war, und dass diese Methode allen Anforderungen entsprach, die überhaupt nach Martius' Ansicht bei Aufarbeitung von so enormen Massen arsenhaltiger Verbindungen möglich ist. Wenn sich diese Methode trotzdem in der Praxis für die Nachbarschaft gefährlich erwies, so lag dies eben daran, dass auch bei noch so grosser Sorgfalt Umstände eintreten können, bei denen selbst die bestgeleiteten Operationen gestört werden. Um aus den Rückständen der Fuchsinfabrikation das Arsen vollständig zu gewinnen, erhitzt E. A. Parnell[1]) (engl. Patent) die Rückstände, die nach ihm das Arsen als Calciumarseniat enthalten, mit Kohle und Sand, wobei alles Arsen sich verflüchtige und kieselsaurer Kalk in der Retorte zurückbleibt.

H. Seidler[2]) (in Riga) verbreitete sich über die Gesundheitsschädlichkeit der Anilinfarbstoffe. Wir geben aus der Veröffentlichung auszugsweise das Folgende: Bei der Prüfung der Anilinfarben auf ihre Giftigkeit sind folgende Fragen zu berücksichtigen: 1) Sind die Farbstoffe aus Stoffen hergestellt, welche an und für sich giftig wirken? 2) Ist in den fertigen Farbstoffen eine gewisse Menge der schädlichen Stoffe zurückgeblieben? 3) Kann der chemisch reine Farbstoff an und für sich giftig wirken? 4) Können die mit dem reinen Farbstoffe gefärbten Genussmittel giftig wirken? 5) Haben die mit diesen Farbstoffen gefärbten Stoffe (Kleiderstoffe und Tapeten) einen giftigen Einfluss auf den Körper?

1. *Frage:* Zur Herstellung der Anilinfarbstoffe werden in der That Rohstoffe verwendet, welche auf den thierischen Organismus eine giftige Wirkung äussern. Das Nitrobenzol, das Anilinöl und die verschiedenen Oxydationsmittel, namentlich Quecksilber- und Arsenverbindungen, sind äusserst giftige Substanzen.

2. *Frage:* Bei nicht sorgfältiger Reinigung der fertigen Farbstoffe kann derselbe einen oder mehrere jener giftigen Körper enthalten. Der Farbstoff kann unter Umständen giftig wirken und ein Krankheitsbild erzeugen, welches von einer Anilin-, von einer Quecksilber- oder Arsenvergiftung herrührt. Aehnliche Fälle sind bereits mehrfach beobachtet worden. Kommen die Anilinfarbstoffe in einem mehr oder weniger amorphen Zustand, in Teigform (en pâte) oder in Lösung in den

1) E. A. Parnell, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 1908.

2) H. Seidler, Deutsche Industriezeit. 1877 p. 223; Dingl. Journ. CCXXVI p. 215; Industrie-Blätter 1877 Nr. 34 p. 301.

Handel, so kann man fast immer mit Bestimmtheit annehmen, dass sie mehr oder weniger von den giftigen Substanzen enthalten, welche zu ihrer Herstellung dienten. Kommen diese Farben aber in einem trockenen, pulverigen oder schön krystallinischen Zustande in den Handel, so ist schon eher auf ihre Reinheit zu schliessen, obgleich ein Arsengehalt noch immer vorhanden sein kann, da die Reinigung der mit Arsensäure hergestellten Farbstoffe sehr zeitraubend und mit nicht unerheblichen Schwierigkeiten und Geldopfern verbunden ist. Die am sorgfältigsten gereinigte Waare, die 0a-Sorte, von Gehe & Co. in Dresden bezogen, enthält immer noch $^1/_{80000}$ oder $0{,}_{00125}$ Proc. Arsen. Es konnte nicht ausbleiben, dass eine Anzahl Fachchemiker sich die Aufgabe stellte, die Arsensäure und andere giftige Metallverbindungen aus der Anilinfabrikation zu verdrängen und ohne Anwendung dieser Körper zu arbeiten versuchten. Diese Aufgabe ist auch durch Coupier in Poissy (1869) grösstentheils gelöst worden. Coupier erzeugt bekanntlich Anilinroth, indem er reines Anilin, Nitrotolulol, Salzsäure und wenig metallisches Eisen bei geeigneter Temperatur auf einander einwirken lässt; es kann aber auch käufliches Anilin, also ein Gemenge von Anilin und Toluidin, und käufliches Nitrobenzol, also ein Gemisch von Nitrobenzol und Nitrotoluol, mit Eisen und Salzsäure verwendet werden. Das in beiden Fällen erhaltene Roth ist identisch mit dem gewöhnlichen Anilinroth. Die Firma Meister, Lucius & Brüning in Höchst bei Frankfurt a. M. hat das Verdienst, die Schwierigkeiten überwunden zu haben, welche der Einführung dieses Nitrobenzol-Verfahrens in der Technik entgegenstanden. Auch die Berliner Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation (früher Jordan) arbeitet ausschliesslich nach Coupier's Verfahren und producirt täglich 200 Kilo Rubin.

Die 3. *Frage* ist die, ob der chemisch reine Farbstoff an und für sich schädlich ist. Mit den reinen Anilinfarbstoffen, welche keine mechanisch beigemengten giftigen Substanzen oder eine giftige Säure an die Base Rosanilin gebunden enthalten, sind zahlreiche Versuche bezüglich ihrer Wirkung auf den thierischen Organismus angestellt worden. Vor allen müssen hier die Versuche bemerkt werden, welche Sonnenkalb in Leipzig an Thieren mittelst Anilinroth und Anilinblau angestellt hat und welche constatiren, dass die reinen Anilinfarbstoffe niemals an und für sich giftig wirken. Seidler hat nun die Versuche über die Wirkung des Anilinroths auf den Organismus wiederholt, und zwar zunächst an sich selbst. Zu diesen Versuchen verwendete er Anilinroth (Rubin, bezogen von Brückner, Lampe & Co. in Leipzig), das nach dem Nitrobenzol-Verfahren hergestellt war. Die qualitative Analyse constatirte die Abwesenheit irgend welcher Metallverbindungen. Weder eine Dosis von 0,05 Grm., noch eine solche von 0,1 Grm. verursachte irgend welches Unbehagen, auch als 5 Wochen lang täglich am Morgen 0,05 Grm. Anilinroth genommen wurden, waren nicht die geringsten nachtheiligen Folgen zu bemerken. Mit gleichem Erfolge wurden Versuche an zwei anderen Personen ausgeführt. Es

wird somit bestätigt, dass die reinen Anilinfarbstoffe nicht schädlich sind. Die Versuche lassen die Annahme zu, dass das Rubin als indifferenter Stoff den thierischen Organismus passirt, um aus diesem nach kurzer Zeit (2 bis 3 Tagen) mit den Auswurfsstoffen unzersetzt entfernt zu werden.

Die Antwort auf die 4. *Frage:* „Können die mit dem reinen Farbstoff gefärbten Genussmittel giftig wirken?“ ergibt sich aus dem Vorhergesagten. Denn, ist der reine Farbstoff an und für sich unschädlich, so wird ein damit gefärbter Liqueur oder *Limonade gazeuse* auch keine schädlichen Folgen auf den Körper ausüben. Man berücksichtige nur, in welcher ausserordentlichen Verdünnung diese Farbstoffe zum Färben angewendet werden. Niemals wird ein Anilinfarbstoff in einer solchen Concentration zum Färben der Getränke benutzt, dass der betreffende Consument irgend annähernd gleich grosse Menge Anilinroth würde zu sich nehmen, wie dies Seidler ohne Nachtheil gethan. Die Theilbarkeit dieses Farbstoffes ist eine ganz ausserordentliche, es ist eine Lösung von

1	Th.	Anilinroth	in	1000	Th.	Alkohol,	sehr stark dunkelroth
1	„	„	„	10,000	„	„	sehr stark roth
1	„	„	„	100,000	„	„	stark roth
1	„	„	„	1,000,000	„	„	deutlich schön rosa
1	„	„	„	10,000,000	„	„	schwach rosa
1	„	„	„	100,000,000	„	„	gibt immer noch eine unverkennbare Färbung, die namentlich zu erkennen, wenn man hinter das Gefäss, in welchem sich diese Lösung befindet, einen weissen Schirm hält.

Diese Vertheilung wird nun grössentheils überall da verwendet, wo es sich um das Färben von Getränken, z. B. der Limonaden, Spirituosen etc. handelt. Auf 100 Liter Limonade, gleich 135 ganze Flaschen Limonade, kommen beispielsweise 13 Cubikcentim. einer Lösung von 10 : 1000. Es befinden sich demnach in einer Flasche Limonade noch nicht ganz 1 Milligrm. Anilinroth gelöst. Ein Mensch müsste also ca 100 Flaschen Limonade zu sich nehmen, um 0,1 Grm., also ein gleiches Quantum Anilinroth in seinen Körper einzuführen, wie Seidler und eine andere Person auf einmal in concentrirtem Zustande eingenommen haben. Benützt aber ein Fabrikant zum Färben seiner Spirituosen 2 Milligrm. pro Liter, so würde ein Mann, welcher ein grösseres Glas von ca. 40 Cubikcentim. Inhalt mit dem betreffenden Liqueur leert, 0,00008 Grm. oder 0,08 Milligrm. Anilinroth in sich aufnehmen. Das Färben von Fleisch und Conditorwaaren geschieht ebenfalls in einer grossen Verdünnung. Unwillkürlich drängt sich die Frage auf: kann ein geringer Arsengehalt des Fuchsins schädlich sein, wenn die Anilinfarben nur in einer so ausserordentlichen Verdünnung zum Färben der Getränke etc. angewendet werden? Diese Frage lässt sich am leichtesten mit einem einfachen Exempel beantworten. Gesetzt, ein Fabrikant bezöge zum Färben seiner Spirituosen ein Fuchsin mit 10 Proc. Arsengehalt, ein Fall, der niemals vorkommen wird, ebenso-

wenig wie die Anwendung von rohem Fuchsin. Von diesem Farbstoff nimmt er 2 Milligrm. zum Färben von 1 Liter Liqueur. 1 Liter des betreffenden Liqueurs enthält demnach 0,2 Milligrm. Arsen. Man trinkt nun die Spirituosen nur in kleinen Mengen, niemals literweise; es würde daher nur eine Spur des Giftes, Arsen, in den Körper eingeführt werden. Gesetzt, ein Consument geniesst von diesem Liqueur täglich 100 Cubikcentim., das ist ca. der Inhalt dreier grosser Schnapsgläser, so würde er täglich 0,02 Milligrm. Arsen seinem Körper zuführen. Dies ist aber eine Menge, die man als unschädlich betrachten kann.

Noch viel auffallender zeigen sich die Zahlen, wenn man annimmt, dass ein Fabrikant seine Limonade mit Anilinroth färben würde, das 1 Proc. Arsen enthält. 1 Grm. Anilinroth reicht aus, um 1000 Flaschen Limonade schön roth zu färben. 1000 Flaschen Limonade enthielten alsdann 0,01 Grm. Arsen, oder es kommt auf eine jede Flasche Limonade 0,00001 Grm. oder $^1/_{100}$ Milligrm. Arsen, eine Menge, die ebenfalls keine schädlichen Einwirkungen auf den Organismus äussern kann. Es lässt also die Anwendung von Fuchsin mit 1 Proc. Arsengehalt zum Färben der Genussmittel nicht mehr Gefahr befürchten; es kann dann auch die 0°-Sorte Fuchsin mit 0,00125 Proc. Arsen, von Gehe & Co. in Dresden bezogen, als absolut unschädlich betrachtet werden. Zum Färben der Eier wird bekanntlich das Anilinroth in concentrirter Form angewendet; hier ist es geboten, ein möglichst reines arsenfreies Anilinroth zu verwenden und müssten die Droguenhändler zu diesem Zweck eben nur reine Waare verabfolgen. Ein Arsengehalt von 0,00125 Proc. würde jedoch auch hier ohne irgend einen schädlichen Einfluss sein.

Schliesslich die 5. *Frage:* „Haben die mit diesen Farbstoffen gefärbten Stoffe einen giftigen Einfluss auf den Körper?" Im Allgemeinen sei, sagt der Verf., mit Bestimmtheit anzunehmen, dass die reinen Farbstoffe an und für sich auf die äussere Haut keinen schädlichen Einfluss ausüben und findet diese Annahme insofern eine Berechtigung, wenn man berücksichtigt, dass bisher weder an den Arbeitern in den bedeutenden Anilinfabriken noch an den Arbeitern, welche mit der Verarbeitung der Anilinfarben in der Färberei und Druckerei beschäftigt, irgend welche krankhafte Zustände und Hautausschläge etc. beobachtet worden sind, obgleich die Haut, Haare, Nägel der Leute der Art stark gefärbt sind, dass die gewöhnlichen Waschmittel nicht im Stande sind, die intensive Färbung zu beseitigen. Ferner ist zu berücksichtigen, dass die Anilinfarben zu den substantiven Farben gehören, also die Eigenschaft besitzen, ohne das Medium der Beize auf der Faser sehr festzuhalten und bei mechanischen Einflüssen von einem Abstäuben, wie dies z. B. bei den mit den Arsenikkupferfarben gefärbten Ballkleidern, Kopfputzen, Gardinen und Tapeten vorkommt, nicht die Rede sein kann. Ausserdem liegen bis jetzt keine vollständig sicheren begründeten Erfahrungen vor, welche zur Annahme berechtigen könnten, dass das Tragen der mit Anilinfarbstoff gefärbten, jetzt ganz ausserordentlich verbreiteten Kleiderstoffe von Wolle, Seide und Baumwolle gesund-

heitsschädliche Wirkungen herbeiführen. Selbst wenn man zum Färben der Stoffe arsenhaltige und anilinhaltige Farbstoffe anwendet, ist eine Gefahr trotzdem nicht anzunehmen. In der Färberei werden bekanntlich alle Arten von Stoffen, ehe sie in den Handel kommen, sehr sorgfältig ausgewaschen; ferner erscheint es auch nicht als wahrscheinlich, dass die damit gefärbten Stoffe Anilin als solches, oder Metallsalze, trotz des Waschens derselben, in einer der Haut schädlichen Menge enthalten. Wenn somit die *gefärbten* Stoffe zu keinerlei Besorgniss Anlass geben, so gilt dies nicht bei den mit Anilinfarben *bedruckten* Stoffen. Hier wird der Farbstoff in einem mehr oder weniger concentrirten Zustande angewendet und es ist leicht möglich, dass derselbe mechanisch abgerieben werden kann, um so in die Mundhöhle, den Magen und Darmkanal zu gelangen. Der chemisch reine Farbstoff wird natürlich keine Gefahr bringen. Enthält aber der Anilinfarbstoff bedeutende Mengen Arsen oder giftige Säuren (Pikrinsäure, Oxalsäure), oder ist der Anilinfarbstoff mit giftigen Mordants (Natrium- oder Aluminiumarseniat) befestigt, so kann leicht eine Vergiftung der Haut, ja des Körpers entstehen. Es können Vergiftungserscheinungen eintreten, die ein Krankheitsbild erzeugen, welches theils die Pikrinsäure, theils der arsenhaltigen Beize oder dem arsenhaltigen Farbstoff zuzuschreiben ist. Sehr giftig aber können die mit Anilinfarben bemalten Tapeten werden, da eine Anzahl gewissenloser Fabrikanten die Anilinfarbenrückstände, welche häufig einen bedeutenden Gehalt an Arsen enthalten, aufkaufen. Diese bedruckten Stoffe und Tapeten müssen immer mit einigem Misstrauen betrachtet werden und um sicher zu gehen, hat man sich von ihrer Unschädlichkeit durch eine chemische Untersuchung zu überzeugen. Soll der Chemiker einen Anilinfarbstoff oder einen mit Anilinfarben gefärbten oder bedruckten Stoff auf seine Gesundheitsschädlichkeit prüfen, so darf er nicht nur allein sich damit begnügen, ob er Arsen oder irgend ein anderes Metallgift gefunden, er muss vielmehr auch prüfen, ob der betreffende Farbstoff an giftig wirkende Säuren, Oxalsäure, Pikrinsäure etc., gebunden ist oder nicht [1]).

H. Bergeron und J. Clouet [2]) überzeugten sich durch Versuche, dass grössere Mengen von Fuchsin dem Organismus einverleibt, keinerlei Vergiftungserscheinungen hervorzurufen im Stande sind.

2. **Phenol- und Kresolfarben.** F. Tiemann und B. Mendelsohn [3]) veröffentlichten eine Arbeit über die Bestandtheile

---

1) Hierbei ist nicht ausser Acht zu lassen, dass alle gefärbten Theerderivate vom Publikum mit dem Collectivnamen Anilinfarben bezeichnet werden und dass unter den Theer- aber nicht Nichtanilinfarben manche sich befinden, auf welche die obigen Auseinandersetzungen nicht passen. D. Redakt.

2) G. Bergeron und J. Clouet, Bullet. de la soc. industr. de Rouen 1876 p. 138; Monit. scientif. 1877 Nr. 422 p. 187; Chemic. News 1877 XXXV Nr. 901 p. 96; Dingl. Journ. CCXXIII p. 106; Reimann's Färber-Zeit. 1877 Nr. 16 p. 121; Deutsche Industriezeit 1877 p. 88.

3) F. Tiemann und B. Mendelsohn, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 57; Chemic. News XXXV Nr. 898 p. 64.

des Buchenholztheerkreosots und über die Beziehungen des Kreosols und Phlorols zu anderen Verbindungen von bekannter Constitution. E. Baumann[1]) lieferte Beiträge zur Kenntniss der Phenole. Das Phenol verhält sich bekanntlich wie eine schwache Säure und gibt mit Alkalien salzartige Verbindungen, vermag aber nach den bisherigen Erfahrungen kohlensaure Alkalien nicht zu zersetzen; im Gegentheil nehmen die Verbindungen des Phenols mit Kalium, Natrium etc. begierig Kohlensäure auf, indem sie sich damit zersetzen. Der Verf. theilt nun Beobachtungen mit, welche zeigen, dass bei Siedehitze das Phenol das kohlensaure Kalium unter Kohlensäureentwicklung zerlegt und dass auch andere Phenole sich ähnlich zu verhalten scheinen. Ferner fügt der Verf. Einiges hinzu über eine Reaktion, über die er kürzlich berichtet hat, nämlich über die Bildung ätherschwefelsaurer Salze von Phenolen, welche, wie es scheint, für alle Phenole charakteristisch ist. Durch Einwirkung von Phenolkalium auf gepulvertes pyroschwefelsaures Kalium in concentrirter wässeriger Lösung entsteht phenylschwefelsaures Kalium; dieselbe Reaktion ist bis jetzt bei allen darauf geprüften aromatischen Verbindungen gelungen, welche Phenolhydroxyle enthalten; die dabei gebildeten ätherschwefelsauren Salze lassen sich vom schwefelsauren Kali durch Weingeist oder Alkohol trennen, und werden selbst nachgewiesen durch die allen diesen Verbindungen gemeinsame leichte Spaltbarkeit in Schwefelsäure und „Phenol“ bei Einwirkung starker Mineralsäuren. Phenylschwefelsaures Kalium ist durch letztere selbst in grosser Verdünnung so leicht zersetzlich, dass Szabó dasselbe mit Erfolg als ein Reagens auf Spuren freier Salzsäure benützt hat. Die Untersuchung über die Aetherschwefelsäuren der Phenole und ihrer Umsetzung ist noch nicht abgeschlossen und der Verf. möchte nur die Allgemeinheit der Reaktion hervorheben, die ein bequemes Mittel zu geben scheint, um die Gegenwart von Phenolhydroxyl in einer Verbindung nachzuweisen. Aug. Almèn[2]) ermittelte die relative Empfindlichkeit der Carbol- und Salicylsäurereaktionen: mit Eisenchlorid, mit Ammoniak und unterchlorigsaurem Natron, mit Anilin und unterchlorigsaurem Natron, mit Bromwasser, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul und einer Spur salpetriger Säure, mit salpetersaurem Quecksilberoxyd und einer Spur salpetriger Säure, mit Millon's Reagens. Diese Reaktionen werden in der Abhandlung beschrieben und auf ihre Empfindlichkeit miteinander verglichen.

Rudolpf Ihle[3]) veröffentlicht die Ergebnisse seiner Untersuchung über Kresole und Kresotinsäuren. Auf Veranlassung Kolbe's hat der Verf. es versucht, analog der Darstellung der Salicylsäure durch

1) E. Baumann, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 686.

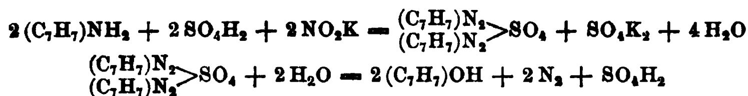
2) Aug. Almèn, Archiv d. Pharm. (3) X p. 44; Chem. Centralbl. 1877 p. 199.

3) Rudolf Ihle, Journ. f. prakt. Chemie XIV p. 442; Chem. Centralbl. 1877 p. 333.

Einwirkung von Kohlensäure auf die Natronverbindungen der Kresole die Kresotinsäuren zu gewinnen. Das dazu nöthige Material verschaffte er sich theils aus dem im Handel unter dem Namen „hochsiedendes Phenol“ oder „Kresylsäure“ leicht in grösseren Quantitäten zu beziehenden Kresol, welches allerdings stark durch Naphtalin und Phenol verunreinigt ist, theils aus den ebenfalls in den Destillationsprodukten des Steinkohlentheers enthaltenen käuflichen Toluidinen. Das Rohprodukt wurde von dem Naphtalin durch Auflösen in verdünnter Natronlauge und Filtriren getrennt, wobei jenes zum grösseren Theile abgeschieden wird, zum kleineren noch im fein vertheilten Zustande im Filtrate suspendirt bleibt. Die letzten Spuren desselben wurden durch Einleiten von Wasserdampf ausgetrieben. Die Abscheidung des Phenols gelang durch Barytwasser. Man erhielt ein Produkt, welches der Analyse zufolge frei von Phenol war, doch zeigte der Schmelzpunkt der daraus gewonnenen Kresotinsäure, dass es ein Gemenge isomerer Kresole war. Diese direkt durch Schütteln mit Basen von einander zu trennen, gelang nicht. Das ganze Gemenge wurde deshalb nach dem von Kolbe zur Gewinnung der Salicylsäure angegebenen Verfahren in Kresotinsäure umgewandelt und zu diesem Zwecke zuerst das Kresolgemisch mit Natronlauge eingedampft, wobei man vorsichtig verfahren muss, da die Masse bei höherer Temperatur leicht Zersetzung erleidet. Das fertige Kresolnatrium gleicht dem Phenolnatrium fast vollständig. Der weitere Process verläuft glatt und die durch wiederholtes Umkrystallisiren erhaltene Säure hatte genau die Zusammensetzung der Kresotinsäure, erwies sich also vollständig frei von Salicylsäure, doch schwankte der Schmelzpunkt zwischen 115 und 170°; es lag also ein Gemisch isomerer Säuren vor. Die Trennung derselben gelang durch fractionirte Fällung der Kalk- oder Natronsalze durch Salzsäure. So konnte eine bei 173° constant schmelzende Säure isolirt werden, welche wahrscheinlich identisch ist mit derjenigen, welche Engelhardt und Latschinoff aus ihrem Metakresol zuerst dargestellt und als γ-Kresotinsäure bezeichnet haben. Ebenso liess sich, wenn auch schwieriger, eine Säure isoliren, welche zwischen 115—120° schmolz und wohl identisch mit der von den genannten Chemikern erhaltenen β-Kresotinsäure ist. Diese letztere, deren Schmelzpunkt nur wenig höher liegt als der Siedepunkt des Wassers, zeigt in hohem Grade die Eigenschaft unter kochendem Wasser zu schmelzen; ferner trübt sich eine heiss gesättigte Lösung derselben milchig, bevor die Säure selbst auskrystallisirt. Beide Eigenschaften sind an der bei 173° schmelzenden Kresotinsäure nicht zu beobachten. In ihrem Aussehen, ihrer Löslichkeit in Wasser und in Chloroform, wie ihren Verbindungen sind beide Kresotinsäuren der Salicylsäure ausserordentlich ähnlich. — Aus den Kresotinsäuren lassen sich durch Erhitzen ihrer neutralen Salze die Kresole gewinnen, doch musste wegen Mangel an Material von einer genauen Untersuchung abgesehen werden.

Ueber die Darstellung der Kresole aus den Tolui-

dinen bringt der Verf. folgende Angaben. Das feste, aus der Fabrik von Kahlbaum bezogene Toluidin erwies sich als vollkommen rein, dagegen enthielt das käufliche flüssige sogenannte Orthotoluidin beträchtliche Mengen von festem aufgelöst. Verf. hat die Trennung nach verschiedenen Methoden auszuführen versucht und ist bei der in Bolley-Kopp's Theerfarben angegebenen Methode durch fraktionirte Fällung mittels Oxalsäure in ätherischer Lösung stehen geblieben, wodurch er sich in kurzer Zeit beträchtliche Mengen von reinem flüssigen Toluidin verschafft hat. Die Ueberführung der beiden Toluidine in Kresole nach dem von Griess für die Darstellung des schwefelsauren Diazobenzols gegebenen Verfahren gelingt allerdings ohne allzugrosse Schwierigkeiten, doch erheischt diese Methode einen ausserordentlichen Verbrauch an Alkohol und Aether; ferner ist die Ausbeute durch die grosse Zersetzlichkeit der Diazoverbindungen, besonders im Sommer, stark beeinträchtigt und übrigens das Arbeiten mit der salpetrigen Säure sehr lästig. Alle diese Missstände werden durch ein Verfahren vermieden, welches V. Meyer bei seiner mit Ambühl gemeinsam ausgeführten Arbeit über die gemischten Azoverbindungen in einer Note erwähnt. Dieses besteht darin, dass man durch Kochen von 1 Mol. Amin mit 1 Mol. Schwefelsäure und 7 Mol. salpetrigsaurem Kali die Amine direkt in Phenole überführt, eine Reaktion, die in der That sehr glatt verläuft, jedenfalls nach folgenden Gleichungen:



$$2(C_7H_7)NH_2 + 2SO_4H_2 + 2NO_2K = \begin{matrix}(C_7H_7)N_2\\(C_7H_7)N_2\end{matrix}{>}SO_4 + SO_4K_2 + 4H_2O$$

$$\begin{matrix}(C_7H_7)N_2\\(C_7H_7)N_2\end{matrix}{>}SO_4 + 2H_2O = 2(C_7H_7)OH + 2N_2 + SO_4H_2$$

Man mischt zu diesem Zwecke 10 Grm. Toluidin mit 35,5 Grm. Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,45, löst das gebildete Salz in Wasser und fügt in der Kälte eine Lösung von 16—17 Grm. salpetrigsaurem Kali hinzu. Die Ausbeute betrug bei flüssigem Toluidin 70 Proc., bei festem 75 Proc. Man ist durch diese Methode in den Stand gesetzt sich in kurzer Zeit (2 Stunden) ohne grösseren Aufwand reichliche Mengen beider Kresole zu verschaffen. Das dem festen Toluidin entsprechende Parakresol schmilzt bei 36—37°, siedet bei 198° und kann in zolllangen schön ausgebildeten Prismen erhalten werden. Das dem flüssigen Toluidin entsprechende Orthokresol ist eine unangenehm riechende Flüssigkeit, die in der Kälte erstarrt; das fest gewordene Kresol schmilzt wieder bei circa 30° und siedet bei 188°. Was die Darstellung von Kresotinsäuren aus diesen Kresolen betrifft, so stellt man zuerst die Natriumverbindungen der Kresole durch Eindampfen mit Natronlauge dar und erhitzt dieselben dann unter der Einwirkung von Kohlensäure. Am besten entfernt man zuvörderst alle Feuchtigkeit durch Erhitzen auf 250°, lässt dann die Temperatur auf 180° sinken und nun die Kohlensäure einwirken. Der Process verläuft wie bei der Salicylsäure nach der Gleichung:

$$2\,C_6(CH_3)H_4ONa + CO_2 = C_6(CH_3)H_3(COONa)ONa + C_6(CH_3)H_4OH.$$

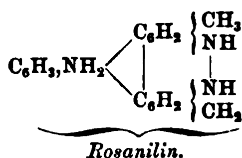
Das Kreosol geht farblos in die Vorlage über und aus dem Retorteninhalt erhält man nach dem Lösen in Wasser durch Salzsäure die Kresotinsäure in beträchtlicher Menge. Aus dem Parakresol wurde auf diese Weise α-Kresotinsäure gewonnen, welche bei 148° schmilzt und der Salicylsäure fast vollständig gleicht. Ihr Aethyläther ist eine farblose, mit Wasserdämpfen flüchtige, sonst aber nicht ohne Zersetzung destillirbare Flüssigkeit von angenehmem Geruche; ihr Methyläther ist ebenfalls mit Wasserdämpfen destillirbar und dem Geruche nach von Gaultheriaöl nicht zu unterscheiden. Die aus dem Orthokresol gewonnene Säure erwies sich als wirklich reine Ortho-(β)-Kresotinsäure, deren Schmelzpunkt bei 159—160° liegt. Ihr Methyläther gleicht dem Methyläther der bei 148° schmelzenden α-Kresotinsäure und der Salicylsäure vollkommen.

Da die Kresotinsäuren der Salicylsäure zum Verwechseln ähnlich sind und keine Eigenschaft mit der isomeren Oxybenzoësäure und Paraoxybenzoësäure theilen, so liegt es nahe, sie als Derivate, resp. Homologe der Salicylsäure aufzufassen. Da man nun die Paraoxybenzoësäure durch Behandlung von Phenol mit Kalium und Kohlensäure oder durch Erhitzen von Phenolkalium in Kohlensäuregas oder endlich durch Erhitzen von salicylsaurem Kali auf 220° erhalten kann, so versuchte Verf. auf gleiche Weise mittels Kalium eine moleculare Umlagerung der Kresotinsäuren in Homologe der Paraoxybenzoësäure zu bewirken und hat daher sowohl mit den Kresolen als auch mit den Kresotinsäuren Versuche angestellt, die allerdings nicht nach Wunsch ausgefallen sind. Zunächst erhielt er sowohl aus Steinkohlentheerkresol als auch aus Parakresol durch Verwandlung derselben in die Kaliumverbindungen und nachheriges Erhitzen in Kohlensäure nur Kresotinsäure, die durch Aussehen, Löslichkeit in Chloroform, Schmelzpunkt und Eisenreaktion als solche erkannt wurde. Als er ferner die von Ost aufgefundene Reaktion (welche darin besteht, dass sich 2 Mol. neutrales salicylsaures Kali beim Erhitzen spalten in 1 Mol. basisch paraoxybenzoësaures Kali, 1 Mol. Phenol und 1 Mol. Kohlensäure) auf die Kalisalze der Kresotinsäuren anwandte, in der Erwartung, die Homoparaoxybenzoësäuren zu erlangen, so erhielt er unter Anwendung von α- und γ-Kresotinsäure nur negative Resultate: Die wiedergewonnene Säure erwies sich als identisch mit der angewandten; es war also nicht einmal gelungen, eine Kresotinsäure in die andere überzuführen. Als er aber die bei 159° schmelzende Ortho-(β)-Kresotinsäure (aus dem bei 188° siedenden Orthokresol dargestellt) in der genannten Weise behandelte, erhielt er ein Säuregemenge, welches sich durch heisses Chloroform in einen löslichen und unlöslichen Theil trennen liess. Der unlösliche gab mit Eisenchlorid eine violette Färbung, während die in Lösung gegangene Säure keine Reaktion mit Eisenchlorid zeigte. Erstere Säure ist nach Krystallform, Löslichkeit und Schmelzpunkt (über 270°) der von Ost dargestellten Dicarbonsäure täuschend ähnlich, konnte aber

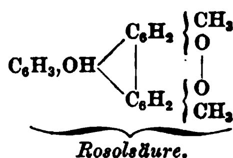
nicht näher untersucht werden. Die in Chloroform lösliche Säure hielt der Verf. Anfangs für eine Homologe der Paraoxybenzoësäure, doch stimmten die damit ausgeführten Analysen nicht überein, sondern zeigten, dass offenbar noch ein Gemenge vorlag. Es ist bis jetzt noch nicht gelungen, daraus eine reine Säure abzuscheiden. Wahrscheinlich entstehen bei dieser Reaktion mehrbasische Säuren.

K. Zulkowsky[1]) arbeitete über Corallin und fand vorläufig: 1) Das nach Kolbe und Schmitt dargestellte Corallin ist der Hauptsache nach ein Gemenge zweier Substanzen, von denen die eine ein krystallisirbarer metallglänzender, unter dem Namen Rosolsäure bekannter Körper ist. 2) Der zweite Gemengtheil stellt eine blassrothe harzige Masse dar, welche vorläufig als Pseudorosolsäure bezeichnet werden mag, und welche durch Oxydation in einen dunkelrothen Körper umgewandelt wird. 3) Die Pseudorosolsäure oder das Oxydationsprodukt derselben ist allem Anscheine nach identisch mit jener Substanz, welche Liebermann und Schwarzer[2]) aus Salicylaldehyd erhalten haben.

Aus einer weiteren Arbeit theilt der Verf.[3]) mit, dass er aus Corallin 5 verschiedene Körper, darunter eine reichliche Menge von Leukorosolsäure abgeschieden hat; ferner dass ein Gemenge von 2 Mol. Kresol, 1 Mol. Phenol und 3 Mol. Schwefelsäure mit gepulverter Arsensäure höchstens bis 120° erhitzt sehr rasch eine tief braungelbe Farbe annimmt und sich nach einigen Stunden stark verdickt. Aus der Masse lässt sich dann mittels Wasser Rosolsäure ausziehen. Phenol allein gibt unter diesen Verhältnissen keine greifbaren Mengen dieses Farbstoffes. Dieser Process bildete ein Analogon der Rosanilinbildung und ist eine wichtige Ergänzung der von Liebermann und Schwarzer entdeckten Rosolsäurebildung. Es gewinnt hierdurch die Ansicht, dass die beiden Rosolsäuren, die man aus Fuchsin und Corallin erhält, identisch sind, eine neue Stütze, und der Oxal-Rosolsäure-Process eine richtigere Deutung. Verf. ist der Meinung, dass die folgenden Strukturformeln für Rosanilin und Rosolsäure allen bisher bekannten Reaktionen am besten entsprechen:



Rosanilin.



Rosolsäure.

1) K. Zulkowsky, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 460; Dingl. Journ. CCXXV p. 520; Chem. Centralbl. 1877 p. 323; Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVIII Nr. 12 p. 573.

2) Jahresbericht 1876 p. 1005.

3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 1201; Chem. Centralbl. 1877 p. 564; Chemic. News 1877 XXXVI Nr. 919 p. 6.

C. Erhart[1]) (in Barmen) veröffentlichte eine (im Laboratorium von Prof. Reichardt in Jena ausgeführte) gründliche und eine Fülle beachtenswerther Beobachtungen enthaltende Arbeit über die Phenolfarbstoffe (*Rosolsäure, Aurin, Corallin, Azulin*) die zugleich einen vollständigen Ueberblick gibt über die Arbeiten über die rothen Phenolfarbstoffe von Runge an bis auf Zulkowsky. Die Abhandlung gestattet leider keinen Auszug. R. v. Wagner[2]) lieferte Beiträge zur Geschichte der Rosolsäure und der *Beziehungen dieser Säure zum Rosanilin.*

R. S. Dale und C. Schorlemmer[3]) bewirkten die Umwandlung von Aurin in Rosanilin. Durch Einwirkung von Ammoniak wird das Aurin in rothes Aurin oder Päonin umgewandelt; wird dieses einige Tage mit alkoholischem Ammoniak auf 150° erhitzt, so verschwindet die rothe Farbe und die Flüssigkeit wird gelb. Setzt man jetzt Wasser zu, so entsteht ein weisser Niederschlag, welcher alle Eigenschaften des Rosanilins hat. Er ist mit schön carmoisinrother Farbe in Essigsäure löslich etc. Die Reaktion ist folgende:



$$C_{20}H_{14}O_3 + 3\,NH_3 = C_{20}H_{17}N_3 + 3\,H_2O.$$

Da nach der Hofmann'schen Formel das Rosanilin $C_{20}H_{19}N_3$ ist, so beabsichtigen die Verff. eine nochmalige genaue Untersuchung dieser Base und ihrer Salze vorzunehmen. Die Verff. haben ferner die Spectren der Chlorwasserstoffverbindungen ihrer Base und des Rosanilins verglichen und dieselben identisch gefunden. Sie haben ihre Base in Hofmann's Violet, Anilinblau und Anilingrün umgewandelt. Wird Aurin mit alkoholischem Ammoniak einige Tage lang auf 150° erhitzt, so geht das zuerst entstandene Rosanilin in Leukanilin über. Eine ähnliche Reaktion findet bei der Darstellung des Rosanilin aus Aurin nicht statt, weil das Rosanilin leicht durch 20stündiges Erhitzen von Aurin in wässrigem Ammoniak auf 120° entsteht. Wenn die Temperatur auf 180—200° gesteigert wird, so entstehen andere farblose Körper.

3. **Resorcin und Resorcinfarben.** L. Calderon[4]) studirte die Eigenschaften des Resorcins. Das käufliche Resorcin erscheint gewöhnlich als eine braune feuchte Masse von starkem Phenolgeruch und ist in der Regel durch harzige Substanzen, mitunter auch durch Aethylschwefelsäure verunreinigt. Am besten reinigt man es durch

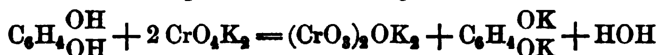
1) C. Erhart, Archiv der Pharm. 1877 VIII 6. Heft p. 481—510.

2) R. v. Wagner, Dingl. Journ. CCXXV p. 190; Reimann's Färber-Zeit. 1877 Nr. 31 p. 242; 32 p. 251; 33 p. 260; 34 p. 272; Monit. scientif. 1878 Janvier p. 38.

3) R. S. Dale und C. Schorlemmer, Chemic. News 1877 XXXV Nr. 913 p. 216; 916 p. 250; 920 p. 23; Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVIII Nr. 8 et 9 p. 422; Monit. scientif. 1877 Nr. 429 p. 935; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 1016, 1128 und 1602; Reimann's Färber-Zeit. 1877 Nr. 24 p. 186; Chem. Centralbl. 1877 p. 467 und 516.

4) L. Calderon, Compt. rend. LXXXIV p. 779; Chemic. News 1877 XXXV Nr. 916 p. 247.

Wasser und etwas Natronlauge. Man neutralisirt dann durch Zusatz von Salzsäure, schüttelt mit Aether und lässt verdunsten, wodurch man das Resorcin in grossen Krystallen erhält. Die Krystalle gehören dem orthorhombischen System an. Das Resorcin schmilzt bei 180°, demnach 19° höher, als man gewöhnlich annimmt. Bei 90 gibt es bereits wahrnehmbare Dämpfe und siedet bei 276,5° bei 759,7 Millim. und zwischen 200 und 210° bei 7 Millim. Wenn man es in einer Retorte schmilzt und auf 220—230° erhitzt und während dessen einen Strom Kohlensäure hindurch leitet (oder auch, wenn man es auf 140—150° erhitzt, um es zu sublimiren), so condensiren sich im Recipienten kleine schneeweisse Krystalle. Bei 300° zersetzt sich das Resorcin und hinterlässt einen kohligen Rückstand. Die Dampfdichte kann daher nicht auf gewöhnlichem Wege festgestellt werden. Als der Verf. jedoch eine von Berthelot vor 10 Jahren angegebene Methode (darin bestehend, den Druck durch eine Luftpumpe im Innern des Dumas'schen Apparates zu vermindern) anwandte, erhielt er die Zahl 3,862, während die Rechnung 3,8078 verlangt. Das specifische Gewicht des festen Resorcins wurde zu 1,2727 bei 0° und 1,2717 bei 15° gefunden. Der Ausdehnungscoefficient ist 0,00007868 zwischen 0 und 15°, das Molecularvolumen bei 0° 86,43 und bei 15° 86,51. Das Resorcin löst sich in Wasser unter Temperaturerniedrigung. 100 Grm. Wasser lösen nahezu 86,4 Theile bei 0°, 147,3 Theile bei 12,5° und 228,6° bei 30,0°. — Ueber den nämlichen Gegenstand verbreitet sich auch Rich. Godeffroy[1]). Das Resorcin ist bekanntlich ein Dihydroxylbenzol und zwar, wie Th. Petersen angegeben hat, ein Metadihydroxylbenzol, es hat demnach alle Eigenschaften der Phenole und es sollte sich auch gegen chemische Agentien wie letztere verhalten. Eine Eigenschaft der Phenole ist, dass ihr Hydroxylwasserstoff leicht durch Metalle substituirt werden kann, wodurch die sogenannten Phenylate entstehen; diese sind aber wenig beständig und geben schon beim Erwärmen der Lösung wieder freies Phenol; ebenso werden die Phenylate durch irgend eine Säure zersetzt. Das Resorcin scheint nun, wie der Verf. gefunden hat, diese allgemeine Eigenschaft der Phenole nicht vollkommen zu theilen. Kocht man nämlich normales chromsaures Kali mit etwas Resorcin, so färbt sich die Flüssigkeit sofort dunkelroth und man kann leicht mittels der gewöhnlichen Reagentien nachweisen, dass sich dichromsaures Kali gebildet hat. Ob hierbei beide Hydroxylwasserstoffe des Resorcin durch Kalium ersetzt werden, ob daher der hier stattfindende Process folgender Gleichung entspricht, wird eine spätere Untersuchung lehren:



$$C_6H_4{}^{OH}_{OH} + 2\,CrO_4K_2 = (CrO_3)_2OK_2 + C_6H_4{}^{OK}_{OK} + HOH$$

Kocht man ferner Resorcin mit Ferricyankalium, so entsteht sofort Ferrocyankalium. —

1) Rich. Godeffroy, Archiv der Pharm. VII Nr. 3 p. 213; Chem. Centralbl. 1877 p. 324.

Annaheim[1]) untersuchte die Art der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Resorcin. Im Anschluss an frühere Versuche über die Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Phenol und Kresol wurden die folgenden ausgeführt, um womöglich ein Diresorcinsulfon zu erhalten. 2 Mol. Resorcin wurden mit 1 Mol. Schwefelsäure behandelt, wobei eine tiefrothe Färbung auftritt; die Masse verwandelt sich in eine zähe, beim Erkalten festwerdende Masse von grünmetallischem Reflex. Kocht man mit Wasser aus, so bleibt der grösste Theil als harziger Körper zurück. Dieser Rückstand ist in Weingeist, Eisessig und Alkalien mit rother Farbe löslich. Die Lösungen, namentlich die ammoniakalische, zeigten prachtvolle Fluorescenz, ähnlich dem Fluorescin. Aus der weingeistigen Lösung lässt sich der rothe Farbstoff durch Wasser, aus der alkalischen durch verdünnte Säure wieder abscheiden. Durch Einwirkung von Brom und Jod entstehen Verbindungen, welche ebenfalls noch fluoresciren. Was nun die Zusammensetzung des neuen Körpers anbetrifft, so erweisen sich alle bis jetzt dargestellten und durch wiederholte Fällung gereinigten Proben als schwefelhaltig; eine Thatsache, die einstweilen zu Gunsten der Existenz eines Diresorcinsulfons spricht. Quantitative Bestimmungen wurden bis jetzt nicht ausgeführt.

L. v. Barth und H. Weidel[2]) studirten die Einwirkung von Salzsäure auf Resorcin. Sie erhielten hierbei vornehmlich zwei Substanzen, welche als ätherartige Abkömmlinge des Resorcins anzusehen sind und welche aus zwei, beziehungsweise vier Molekülen dieses Körpers unter Austritt von einem, respective drei Molekülen Wasser entstehen. Die Trennung derselben erfolgt durch die Bleisalze. Die Formeln werden durch Analysen, sowohl der ursprünglichen Produkte, als auch der daraus zu erhaltenden Acetyl- und Bromderivate bestätigt. Beide Körper sind amorph, grün dichroïtisch und zeigen in alkalischer Lösung auffallende Fluorescenzerscheinungen, der erste prachtvoll grün, der zweite veilchenblau. Namentlich ist die grüne Fluorescenz noch in grösster Verdünnung wahrnehmbar und als empfindliche Reaktion auf Resorcin zu verwenden. Beim Schmelzen mit Aetzkali liefern sie wieder Resorcin, ein Zeichen, dass sie nicht durch Kohlenstoffbindung aus demselben entstanden sind. Beim Erhitzen mit Zinkstaub geben sie nur äusserst geringe Mengen von Destillat, während die Hauptmasse verkohlt. Mit starker Salpetersäure oxydirt, werden sie fast gänzlich verbrannt, doch findet man auch etwas Pikrinsäure und merkwürdigerweise kleine Quantitäten von Isophthalsäure. Ad. Claus und Andrae[3]) stellten Versuche an über die Einwirkung von Oxalsäure auf Resorcin bei höherer Temperatur. Hierbei ent-

1) Annaheim, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 975.

2) L. v. Barth und H. Weidel, Wien. Akad. Berichte 1877 p. 159; Chem. Centralbl. 1877 p. 612.

3) Ad. Claus und Andreae, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 1305; Chem. Centralbl. 1877 p. 599.

steht ausser Oxalsäure und einem bis jetzt noch nicht näher untersuchten, in Wasser löslichen Körper, der mit Alkalien eine prachtvolle tiefblaue Färbung gibt, noch ein in Wasser unlöslicher, äusserst hygroskopischer Körper, dessen Analyse zu der Formel $C_{18}H_8O_4$ führte. Die Verff. halten ihn für Diresorcinketon. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid scheint nur ein Acetylrest eingeführt zu werden; wenigstens erhielten die Verff. eine Verbindung, deren Analyse zu der Formel $C_{18}H_7O_4,C_2H_3O$ führte.

J. Stenhouse und C. E. Groves[1]) stellten dar und untersuchten das Dinitrosoorcin und Dinitroorcin. Obgleich von den Kohlenwasserstoffen und Alkoholen zahlreiche Nitroderivate dargestellt und untersucht worden sind, so sind doch die Nitrosoderivate derselben, in denen H durch die Gruppe NO vertreten ist, wenig bekannt. Die Verff. haben das Nitrosoderivat des Orcins untersucht. Nach den Untersuchungen von Fitz, welcher durch Einwirkung von Kaliumnitrit und Essigsäure auf Resorcin in wässriger Lösung das Dinitrosoresorcin dargestellt hat, erschien es wahrscheinlich, dass auf ähnlichem Wege auch das entsprechende Orcinderivat erhalten werden könne. In der That wurde unter genannten Umständen eine Substanz erhalten, die in ihrem Verhalten dem Dinitrosoresorcin so ähnlich war, dass ihre Identität mit dem gesuchten Körper kaum zweifelhaft sein konnte. Indess war die Menge so gering und das Produkt so unrein, dass man den Versuch machte, dieselbe Substanz durch Einleiten eines Stromes von salpetriger Säure in eine Lösung von Orcin darzustellen. Die Lösung wurde hierdurch dunkelgelb und nach einiger Zeit setzte sich das Dinitrosoorcin als ein braunes Pulver ab. Noch leichter konnte das Produkt erhalten werden, indem man die berechnete Menge Bleikammerkrystalle (Nitrosylsulfat) $NO.H.SO_4$ in concentrirter Schwefelsäure gelöst mit einer verdünnten Orcinlösung mischte, wobei die Reaktion nach der Gleichung



$$C_7H_6(OH)_2 + 2NO.H.SO_4 = C_7H_4(NO)_2(OH)_2 + 2H_2SO_4$$

verläuft. Da es nothwendig ist, möglichst eine Beimengung von Salpetersäure zu vermeiden, so ist bei der Bereitung der Bleikammerkrystalle mit Sorgfalt zu verfahren. Man verfährt dazu am besten so, dass man salpetrige Säure durch Einwirkung von Salpetersäure (spec. Gew. 1,3) auf Arsenigsäureanhydrid bei 70° wirken lässt und das gasförmige Produkt durch concentrirte Schwefelsäure leitet. Kurze Zeit nach dem Zusatz der Bleikammerkrystalle zur Orcinlösung scheidet sich das Dinitrosoorcin als ein gelbbraunes Pulver ab, welches man nach Verlauf von 24 Stunden sammelt, wäscht und bei gelinder Wärme trocknet. Da diese Verbindung in den meisten Lösungsmitteln unlöslich ist, so ist zu ihrer Reindarstellung nöthig, sie in die Ammoniumverbindung zu

---

1) J. Stenhouse und C. E. Groves, Chemic. News 1877 XXXV Nr. 896 p. 85; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 274; Chem. Centralbl. 1877 p. 228.

verwandeln. Man vertheilt sie zu diesem Zwecke in ihrem zehnfachen Gewichte Alkohol und setzt vorsichtig Ammoniak in kleinen Mengen zu, bis das braune Pulver vollständig in das grüne krystallinische Ammoniumsalz umgewandelt ist, worauf man zuletzt noch einen geringen Ueberschuss von Ammoniak gibt. Nach 10—15 Minuten kann man das grüne Salz sammeln, auspressen, in Wasser vertheilen und durch verdünnte Schwefelsäure zersetzen. Eine nochmalige Wiederholung dieses Verfahrens gibt ein reines Produkt. Es bildet dann ein blassgelbes krystallinisches Pulver von der Formel $C_7H_4(NO)_2(OH)_2 + 2H_2O$, ist beinahe unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzin etc.; in siedendem Alkohol löst es sich etwa auf, erleidet aber dabei Zersetzung. In einem engen Glasrohre erhitzt, beginnt es sich bei 110° zu schwärzen, schmilzt aber nicht, und ist bei 140° völlig schwarz. Die Kalium-, Natrium- und Ammoniumverbindung des Dinitrosoorcins sind grün und krystallinisch, die der alkalischen Erden braun und amorph.

Starke Salpetersäure wirkt leicht auf Nitrosoorcin ein, besonders beim Erwärmen, und bildet Trinitroorcin neben etwas Oxalsäure. Verdünnte Salpetersäure wirkt dagegen bei gewöhnlicher Temperatur in anderer Weise. Das Nitrosoorcin wird roth und nach 24 Stunden ist es in ein orangefarbiges krystallinisches Pulver verwandelt, welches hauptsächlich aus Dinitroorcin besteht. Dasselbe lässt sich durch Krystallisation aus Aether und Alkohol reinigen und bildet dann dunkelgelbe rhombische Platten, welche bei 164,5° schmelzen und bei etwas höherer Temperatur sublimiren. Auf Platinblech rasch erhitzt verbrennt es. Das Dinitroorcin $C_7H_4(NO_2)_2(OH)_2$ ist sehr leicht löslich in Aether, ziemlich leicht in kaltem Alkohol, aber fast unlöslich in kaltem Wasser, Schwefelkohlenstoff und Petroleum. Mit concentrirter Salpetersäure geht es in Trinitroorcin $C_7H_3(NO_2)_3(OH)_2$ über. Die Verbindungen des Trinitroorcins mit den Alkalimetallen und Ammonium sind leicht löslich in Wasser, deshalb schwer in krystallinischem Zustande zu erhalten. Mit Barium bildet es zwei Verbindungen, von denen die eine bei Anwendung überschüssigen Baryts entsteht und tief carmoisinroth gefärbt und in Wasser fast unlöslich ist; die andere, von der Zusammensetzung $[C_7H_4(NO_2)_2OH]_2BaO_2 + H_2O$, ist leicht löslich in siedendem Wasser und krystallisirt daraus nahezu vollständig beim Abkühlen in Form langer, seideglänzender, prächtig orangegelber Nadeln. Die Verff. beobachteten, dass das Nitrosylsulfat vortheilhaft zur Darstellung von Nitrosophenol, Nitrosothymol, Nitrosonaphtol und Dinitroresorcin angewendet werden kann, namentlich gilt dies in Bezug auf das letztgenannte Produkt, von dem man auf diesem Wege 96 Proc. der theoretischen Ausbeute erhält, während die Darstellung mittels Kaliumnitrit und Essigsäure nur 80 Proc. liefert.

J. Habermann[1]) untersuchte die Methyläther des Resor-

1) J. Habermann, Wiener Sitzungsberichte 1876 Decbr.; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 867; Chem. Centralbl. 1877 p. 278.

cins. Von den Aethern, welche die Diphenole mit den Alkoholradicalen der Methanreihe bilden, sind am vollständigsten die Methyläther gekannt. Man kennt von diesen Derivaten bis heute die des Brenzkatechins [1]) und des Hydrochinons [2]) und es schien daher dem Verf. nicht überflüssig, die Methyläther des Resorcins darzustellen und zu studiren. Man erhält die beiden Methylresorcinäther leicht, wenn man Resorcin, methylschwefelsaures Kali und Aetzkali in dem Verhältnisse von 1 Mol. der erstgenannten Verbindung und je 2 Mol. der beiden letzteren Substanzen auf das Innigste zusammenreibt, und das Gemisch in zugeschmolzenen Glasröhren durch 4—5 Stunden auf etwa 160° C. erhitzt. Die Umsetzung erfolgt insbesondere leicht, wenn man das Gemenge nach dem Einfüllen in die Röhren mit etwas absolutem Alkohol zu einem dicken Brei abrührt. Nach dem Erhitzen wird der Inhalt der wieder erkalteten Röhren mit viel Wasser und einer zur Neutralisation mehr als hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure angenommen und die Lösung, welche eine reichliche Menge brauner, öliger Tröpfchen enthält, mit Aether wiederholt ausgeschüttelt, der Aether abdestillirt und der braune ölige Rückstand mit einer entsprechenden Wassermenge im Kolben mit vorgelegtem Kühler und unter Erneuerung des abdestillirten Wassers so lange gekocht, als das übergehende Destillat noch kleine Fetttropfen zeigt. Aus dem wässerigen Inhalte der Vorlage, welcher milchig trübe erscheint, sondern sich bald am Boden des Gefässes reichliche Mengen eines farblosen Oeles ab. Es ist dies das Dimethylresorcin. Den im Wasser des Destillates gelöst bleibenden Theil dieses Aethers gewinnt man durch Schütteln mit Schwefeläther. Die im Destillirkolben zurückgebliebene braun gefärbte, von harzigen Flocken verunreinigte Flüssigkeit enthält neben etwas Resorcin den Monomethylresorcinäther. Man gewinnt die beiden Körper, indem man die filtrirte und erkaltete Flüssigkeit wiederholt mit Aether schüttelt und nach dem Abdestilliren des letzteren das Monomethylresorcin vom Resorcin durch fraktionirte Destillation trennt.

α) *Monomethylresorcin*, $C_6H_4<^{OCH_3}_{OH}$. Der Körper stellt nach dem Reinigen durch wiederholtes, fraktionirtes Destilliren eine wasserklare oder schwach gelb gefärbte, das Licht stark brechende, ölige Flüssigkeit dar, welche eine grössere Dichte hat, als das Wasser, an sich einen wenig intensiven, wenig charakteristischen Geruch zeigt, in verdünnter weingeistiger Lösung aber nicht unangenehm aromatisch riecht. Das Monomethylresorcin löst sich in nicht unerheblicher Menge in kaltem, reichlicher in siedendem Wasser, sehr reichlich in wässrigem Weingeist und fast in jedem Verhältniss in absolutem Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung hat einen schwach süsslichen, hinterher brennenden Geschmack und reagirt völlig neutral. Mit alkoholischer

1) Annal. der Chemie und Pharm. CXLVII p. 247.
2) Annal. der Chemie und Pharm. CLXXVII p. 340.

Kalilösung gesteht dieser Aether zu einem dicken Syrup, welcher sich an der Luft rasch braunroth färbt. Mit Eisenchlorid wird die wässrige Lösung, wie eine solche des Resorcins, violet gefärbt. Auf —17,5° C. abgekühlt, verwandelt sich die leicht bewegliche Flüssigkeit in einen dicken, zähflüssigen Syrup ohne jede Spur von Krystallisation, der mit steigender Temperatur, noch unter 0°, wieder leicht beweglich wird. Er siedet ohne Zersetzung bei 243—244° C. und ist mit Wasserdampf nicht flüchtig. Die Dampfdichte des Monomethylresorcins wurde nach dem vom Verf. modificirten Verfahren von Dumas zu 4,2505 ermittelt, die Theorie verlangt 4,2877.

β) *Dimethylresorcin*, $C_6H_4<^{OCH_3}_{OCH_3}$. Die Eigenschaften dieses Körpers sind von denen des Monomethylresorcins nur in wenigen Punkten verschieden. Gleich dem letzteren bildet er ein farbloses, das Licht stark brechendes Oel, welches specifisch schwerer ist als das Wasser, in diesem aber bei gewöhnlicher Temperatur sehr wenig, bei 100° reichlich löslich ist, ebenso wie in wässrigem Weingeist. Mit absolutem Alkohol und Aether ist er in jedem Verhältnisse mischbar. Auf —17,5° abgekühlt wird er etwas dickflüssiger ohne zu erstarren. Das Dimethylresorcin siedet bei 214—215° ohne alle Zersetzung und ist mit Wasser erhitzt schon bei 100° vollständig flüchtig. Seine Dampfdichte wurde zu 4,7050 bestimmt, die Theorie verlangt 4,7718. Die wässrige Lösung des Dimethylresorcins wird durch Eisenchlorid nicht violet gefärbt.

Beide Methylresorcinäther geben mit Salpetersäure, Chlor und Brom, wie es den Anschein hat nach sehr glatt verlaufenden Reaktionen, verschiedene, wenigstens zum Theil gut krystallisirende Derivate, mit deren Studium sich in des Verf.'s Laboratorium Hönig befasst, der diese Arbeit auch auf die Methyläther des Brenzkatechins auszudehnen gedenkt, während die diesbezügliche Untersuchung der Abkömmlinge der Hydrochinonmethyläther bereits abgeschlossen ist. In übersichtlicher Zusammenstellung ergeben sich nun bezüglich der Schmelz- und Siedepunkte der Methyläther der Diphenole folgende Differenzen: Monomethyläther des Brenzkatechins: flüssig bei gewöhnlicher Temperatur, siedet bei 199°; des Resorcins: dünnflüssig bei gewöhnlicher Temperatur, zähflüssig bei —17,5°, siedet bei 243—244°; des Hydrochinons: fest bei gewöhnlicher Temperatur, schmilzt bei + 53°, siedet bei 243°. Dimethyläther des Brenzkatechins: flüssig bei gewöhnlicher Temperatur, siedet bei 205—206°; des Resorcins: flüssig bei gewöhnlicher Temperatur, etwas dickflüssig bei — 17,5°, siedet bei 214—215°; des Hydrochinons: fest, schmilzt bei 55—56° C., siedet bei 204—205°.

Fr. Krüger[1]) schlägt Fluoresceïn als Indicator beim Titriren vor. Die prachtvolle Fluorescenz der Lösung verschwindet bei Anwesenheit der kleinsten Spur freier Säure und wird durch freies Alkali

---

1) Fr. Krüger, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1876 p. 1572; Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVII Nr. 12 p. 572.

sofort wieder hervorgerufen. E. Luck[1]) empfiehlt zu gleichem Zwecke das von Baeyer entdeckte Phenolphtaleïn in 30 Theilen Alkohol gelöst; die Flüssigkeit wird durch Alkali purpurroth, durch Säure farblos.

Gelegentlich der Veröffentlichung nachstehender Arbeit von Reverdin über von Benzyl- und Methylresorcin derivirende Farbstoffe, bemerken Ed. Wilm, G. Bouchardat und Ch. Girard[2]) dass in ihrem französischen Brevet vom 7. Juli 1876 (Nr. 113,695) auf diese Farbstoffe so wie auf deren Phtaleïne schon Rücksicht genommen sei. Die Brevetinhaber bereiten ihre gelben Farben durch die Einwirkung der Hypochlorite und Hypobromite auf die Fluoresceïne und durch Salpetersäure auf die entstandenen Farbstoffe. Sie nennen ihre Farbstoffe Aureosine oder gelbe Rubeosine und rothe Rubeosine oder Aureosine. Ihr Brevet erstreckt sich auch auf die Farbstoffe, die durch die Oxydationsstufen des Chlors und Broms auf Resorcin und methylirte (äthylirte etc.) und acetylirte Derivate, und durch die Einwirkung von Salpetersäure auf Aureosin, Rubeosin, Eosin und methylirte und acetylirte Abkömmlinge sich bilden.

F. Reverdin[3]) machte Mittheilung über das Chrysolin, einen neuen gelben, vom Resorcin derivirenden Farbstoff. Dieser Farbstoff, welcher seit März 1877 in der Fabrik von P. Monnet und Co. in Genf fabricirt wird, entsteht durch gleichzeitige Einwirkung von Phtal- und Schwefelsäure auf Benzylresorcin. Benzylresorcin wird sehr leicht entweder durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Resorcin bei Gegenwart von Zinkstaub, oder durch Erhitzen einer alkalischen und alkoholischen Lösung von Resorcin mit Benzylchlorid oder endlich durch Erhitzen im Oelbade von 1 Mol. Resorcin und 2 Mol. Benzylchlorid auf 150° erhalten. Die einfachste Methode der Darstellung besteht darin, dass man das Benzylchlorid allmälig dem geschmolzenen Resorcin zusetzt; es entweichen reichliche Mengen von Chlorwasserstoff und die Masse wird rothbraun. Wenn alles Benzylchlorid zugesetzt ist, so erhitzt man im Oelbade am Rückflusskühler auf 150°, bis die Salzsäureentwickelung aufhört. Das Reaktionsprodukt wird in Wasser gegossen, zur Entfernung der letzten Spuren von Benzylchlorid gekocht, dann absetzen gelassen und decantirt. Die so erhaltene Verbindung ist ein dunkelgefärbtes dickes, in Wasser unlösliches und darin untersinkendes Oel, welches bei sehr hoher Temperatur unter theilweiser Zersetzung siedet. Es löst sich in Alkohol mit gelber Farbe und stark grüner

---

1) E. Luck, Zeitschrift für analyt. Chemie 1877 p. 332; Dingl. Journ. CCXXIII p. 112, 551; CCXXV p. 518.

2) Ed. Wilm, G. Bouchardat und Ch. Girard, Monit. scientif. 1877 Nr. 429 p. 985—986; Bull. de la soc. chim. 1877 XXVIII Nr. 8 et 9 p. 451.

3) F. Reverdin, Monit. scientif. 1877 Nr. 430 p. 860 u. 1104; Chemic. News 1877 XXXVI Nr. 930 p. 136; Muster-Zeit. 1877 Nr. 41 p. 324; Chem. Centralbl. 1877 p. 731.

Fluorescenz. Es ist gleichfalls mit gelber Farbe in Benzol, Chloroform und Aether löslich. Zur Darstellung des Chrysolins ist es nicht nöthig, zuvor das Benzylresorcin abzuscheiden. Man verfährt folgendermaassen. Im Oelbade erhitzt man in einer emaillirten Eisenretorte ein Gemenge von 460 Grm. Schwefelsäure und 1 Kilogrm. gewöhnlicher Phtalsäure auf 130—140°. Letztere wird hierbei in Phtalsäureanhydrid umgewandelt. Hierauf fügt man hinzu 1 Kilogrm. Resorcin, 460 Grm. Schwefelsäure und 1 Kilogrm. Benzylchlorid und erhitzt gelinde im Wasserbade. Das Erhitzen kann aufhören, wenn Salzsäure zu entweichen beginnt; die Vollendung der Reaktion geht dann von selbst von Statten. Sobald die Salzsäureentwickelung aufhört (was nach 3—4 Stunden der Fall ist), so erhitzt man noch 12 Stunden im Oelbade auf 135—145°. Nach dem Abkühlen zerschlägt man das feste Reaktionsprodukt in Stücke und löst es in verdünntem Aetznatron auf, wobei man längere Zeit zum Sieden erhitzt. Wenn der Rückstand sich nicht mehr vermindert, so wird filtrirt und die Lösung durch Salzsäure gefällt. Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser gewaschen, in der zum Sättigen der Säure nöthigen Menge kohlensauren Natrons gelöst und zur Trockne gedampft. Das Natronsalz des benzylirten Fluorescins ist das Chrysolin. Dasselbe besitzt eine grüne metallische Farbe und bildet zerrieben ein rothbraunes Pulver; es ist in Wasser und Alkalien löslich und in diesen Lösungen, welche eine prachtvoll grüne Fluorescenz besitzen, entsteht durch Säuren ein flockiger gelber Niederschlag. Es gibt Brom-, Jod- und Nitroderivate, welche ebenfalls schöne Farbstoffe sind. Das Chrysolin wird von Seide und Wolle direkt fixirt; doch wendet man bei Wolle lieber Bleizucker- oder Alaunbeize an. Baumwolle wird mit schwefelsaurer Thonerde gebeizt. Der Farbenton des Chrysolins gleicht dem der Curcuma und widersteht der Einwirkung des Lichtes. — Gelbe Farbstoffe werden auch erhalten, wenn man statt Benzylchlorid Chloride, Bromide und Jodide der Fettreihe anwendet. Wird Methylresorcin, welches man durch Erhitzen von Natriumresorcin in alkoholischer Lösung mit Methylchlorid erhält, in der angegebenen Weise behandelt, so entsteht eine gelb gefärbte Substanz. — C. O. Cech[1]) empfiehlt das Eosin zum Färben mikroskopischer Präparate.

Oscar Löw[2]) lieferte Beiträge zur Kenntniss des Pyrogallols. Pyrogallol in wässriger Lösung wird an der Luft allmälig gelb, indem es eine langsame Oxydation erleidet; bei Gegenwart freier oder kohlensaurer Alkalien wird die Oxydation so beschleunigt, dass eine Verfolgung der einzelnen Phasen derselben nicht möglich ist, und schliesslich werden weit abstehende Produkte, wie Oxalsäuse und Essig-

---

1) C. O. Cech, Dingl. Journ. CCXXIII p. 630.
2) Oscar Löw, Journ. für prakt. Chemie XV p. 323; Chem. Centralbl. 1877 p. 502.

säure, gebildet. Um den Process zu verlangsamen und die dabei auftretenden Produkte zu studiren, kam der Verf. auf die Idee, das Pyrogallol mit phosphorsaurem Natron zu versetzen, in welchem ein Alkaliatom gewissermaassen noch eine schwach kaustische Natur darbietet. Die erwartete Wirkung trat in der That ein, doch war sie, wenn man die Lösung der Ruhe überliess, immer noch zu langsam. Von praktischem Nutzen erwies sich ein von dem Verf. construirter Schüttelapparat. Es konnte hierbei namentlich die Entstehung dreier Produkte beobachtet werden: a. eines in Nadeln krystallisirenden Körpers, b. einer leicht löslichen krystallisirbaren Säure und c. eines dunklen, flockigen, in Wasser, Alkohol und Aether schwer löslichen, noch höheren Oxydationsproduktes. Der Körper a ist sehr schwer löslich in Wasser, etwas mehr in Alkohol, noch besser in Aether und Chloroform; in phosphorsaurem Natron ist er unverändert löslich; kohlensaure und kaustische Alkalien verändern ihn rasch, wobei vorübergehend eine tief blaue Färbung auftritt. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung wird er in schönen rothen Nadeln erhalten, ebenso beim Sublimiren, wobei jedoch ein Theil verkohlt. Der Schmelzpunkt liegt über 200°. Die wässerige Lösung gibt mit Eisenoxydulsalzen eine braunviolette Fällung, mit Kupfer- und Bleisalzen rothbraune Niederschläge, färbt Eisenchlorid dunkel und reducirt Fehling's Lösung und Silbersalpeter. Eigenschaften und Zusammensetzung stimmen auf den von Wichelhaus Pyrogallo-Chinon genannten Körper, und mit diesem scheint auch das von Girard durch Oxydation von Pyrogallols mit übermangansaurem Kali erhaltene und Purpurogallin genannte Produkt identisch zu sein. Zur Bildung des Pyrogallo-Chinons treten 3 Mol. Pyrogallol zusammen unter Verlust eines Atoms Wasser und zweier Atome Wasserstoff: $C_6H_4{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_8O_2}{C_6H_8O_2}}{>}O_2$.
Es scheinen in ihm mehr als 1 Atom Wasserstoff durch Metalle vertretbar zu sein; der Bleigehalt des durch essigsaures Blei hervorgerufenen Niederschlages deutet auf ein Gemenge nahezu gleicher Aequivalente: $C_{18}H_{10}Pb_2O_8$ und $C_{18}H_{12}PbO_8$. Die oben erwähnte tiefblaue Färbung durch kaustische oder kohlensaure Alkalien ist an die Gegenwart von freiem Sauerstoffe gebunden. In ausgekochtem luftfreien Wasser verändert sich das Pyrogallo-Chinon mit Alkalien nur wenig und wird höchstens etwas gelblich gefärbt; sobald aber eine Blase Luft oder Sauerstoff hinzutritt, zeigt sich sofort jene Färbung. Dieses Verhalten scheint eine der empfindlichsten Reaktionen auf freien Sauerstoff zu sein. Die Anwesenheit von Pyrogallol verhindert dieselbe, indem dieses den Sauerstoff zuerst in Beschlag nimmt. Cyan gibt mit einer concentrirten Lösung von Pyrogallol Pyrogallolcyanid, $C_6H_6O_3,CN$; dasselbe ist wenig beständig. Auch mit Cyanamid vereinigt sich das Pyrogallol und gibt eine unlösliche Verbindung. Endlich ist zu erwähnen, dass die Oxydation des Pyrogallols durch freien Sauerstoff auch unter Vermittelung des unterschwefligsauren Natrons erfolgt, welches, ohne selbst Oxydation zu erleiden, die Rolle eines Sauerstoff-

überträgers zu spielen scheint. Ch. Girard und Gautier[1]) arbeiteten über die Farbstoffe aus Gallussäure und Gerbsäure. Sie theilen vorläufig mit, dass sie durch vorsichtige Oxydation von Gerbsäure und Gallussäure krystallisirbare farbige Substanzen erhalten haben, die sich in Säuren mit rother oder violetter, in Alkalien mit blauer oder grüner Farbe lösen und welche die grösste Analogie mit den natürlichen Farbstoffen des Weines zeigen.

O. Fischer[2]) bringt die Ergebnisse seiner Arbeit über die Phtaleïne von tertiären aromatischen Basen. Das Dimethylanilin verhält sich in Bezug auf die von Baeyer entdeckte Phtaleïnreaktion genau wie Phenol, indem es ein Phtaleïn gibt, welches dem Phtaleïn des Phenols entspricht:



$$C_6H_4<\begin{matrix}COC_6H_4OH\\COC_6H_4OH\end{matrix}$$

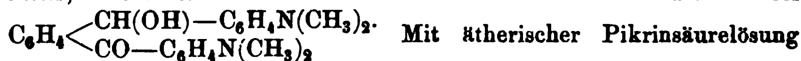
Phtalein des Phenols



$$C_6H_4<\begin{matrix}COC_6H_4N(CH_3)_2\\COC_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix}$$

Phtalein des Dimethylanilins.

Man erhält diese Verbindung durch Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln (Phosphorsäureanhydrid, Chlorzink) auf ein Gemisch von Dimethylanilin und Phtalsäureanhydrid oder -chlorid. Von dieser Verbindung wurden dargestellt ein salzsaures Salz, zwei Platindoppelsalze, zwei Pikrate. Das Phtaleïn des Dimethylanilins verhält sich gegen reducirende Agentien ebenso wie das Phtaleïn des Phenols. Das hierbei entstehende Phtaleïn des Dimethylanilins ist krystallinisch, leicht in Alkohol und Aether löslich und hat die Formel



$C_6H_4<\begin{matrix}CH(OH)-C_6H_4N(CH_3)_2\\CO-C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix}$. Mit ätherischer Pikrinsäurelösung gibt es hellgelbes Pikrat. — Durch schmelzendes Kali wird das Phtaleïn des Dimethylanilins wieder in seine Componenten, Phtalsäure und Dimethylanilin, zerlegt. — Das Hexanitrophtaleïn des Dimethylanilins wird durch Behandlung des salzsauren Phtaleïns mit rauchender Salpetersäure gewonnen. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Holzgeist, Aether, Chloroform, leicht in Eisessig und sehr leicht in Aceton. Seine Formel ist $C_{24}H_8N_8O_{14}$.

4. **Naphtalinfarben.** A. W. Hofmann[3]) untersuchte zwei neue (ihm von Martius übergebene) Farbstoffe, die, wie die Untersuchung zeigte, den gefärbten Azokörpern sich anschliessen. Der *eine*[4]) dieser Körper ist pulverförmig und krystallinisch, von der Farbe des

---

1) Ch. Girard und Gautier, Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVII p. 529; Chem. Centralbl. 1877 p. 503.

2) O. Fischer, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1876 p. 1753; 1877 p. 952; Chem. Centralbl. 1877 p. 84.

3) A. W. Hofmann, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 1378; Monit. scientif. 1877 Nr. 431 p. 1138; Reimann's Färber-Zeit. 1877 Nr. 30 p. 236; Dingl. Journ. CCXXV p. 503.

4) Dieser rothe Farbstoff ist wohl identisch mit dem von A. Poirrier et Co. in Paris unter dem Namen Lutécienne versendeten? Vergl. Reimann's Färber-Zeit. 1877 Nr. 19 p. 146.

Quecksilberjodids, es ist das Natronsalz einer Säure, welchem viel Thonerde beigemengt ist. Der mit Salzsäure ausgeschiedene reine Farbstoff bildet braunrothe Nadeln, löst sich in Wasser und Alkohol und hat die Formel $C_{16}H_{12}N_2SO_4$. Er konnte erhalten werden durch Vereinigung von 1 Mol. Alphanaphtolsulfosäure mit 1 Mol. Diazobenzol:



$$C_{10}H_8SO_4 + C_6H_4N_2 = C_{16}H_{12}N_2SO_4$$

Der *andere* Farbstoff besitzt eine glänzend violette Farbe von der Beschaffenheit des pfirsichblüthfarbigen Chromchlorids. Nähere Mittheilungen über denselben sind noch zu erwarten [1]).

Alb. Atterberg [2]) lieferte Beiträge zur Kenntniss der α-Derivate des Naphtalins. Nach dem englischen Patente von J. Wolff und R. Betley [3]) über die Darstellung von Naphtalinfarben werden äquivalente Mengen von Naphtalin und Dichlorbenzol mit 2 Aeq. Zinkstaub in geschlossenen Gefässen etwa 12 Stunden lang auf 220° erhitzt; die so erhaltene Masse wird mit ihrer dreifachen Menge von Eisessig behandelt; der warmen Lösung setzt man vorsichtig Chromsäure zu, bis keine Reaktion mehr stattfindet, verdünnt dann mit der drei- bis vierfachen Menge kalten Wassers und filtrirt. Der auf dem Filter verbliebene Rückstand wird, nach sorgfältigem Auswaschen und Trocknen, mit der drei- bis vierfachen Menge rauchender Schwefelsäure auf 220 bis 230° etwa 2 Stunden lang erhitzt. Wenn eine Probe der Flüssigkeit in Wasser sich vollständig löst, verdünnt man die ganze Masse mit Wasser, neutralisirt mit Aetzkalk, kocht, filtrirt, wenn erforderlich, dampft ein und behandelt die eingedampfte Masse mit Aetznatronlösung 4 bis 6 Stunden lang bei 170 bis 200°. Die Menge des Natrons beträgt das Dreifache des Gewichtes des in der Schwefelsäure gelösten Produktes. Die Natronverbindung wird in Wasser gelöst und durch Salzsäure zerlegt; der entstehende Niederschlag wird von der Mutterlauge durch Filtriren abgeschieden und ist nun nach dem Waschen zum Färben und Drucken geeignet. Statt des Naphtalins kann Phtalsäure in gleicher Weise behandelt werden.

5. **Anthracen und in der Färberei anwendbare Anthracenderivate.** Zur Erleichterung der Uebersicht über die hier in Betracht kommenden Anthracenabkömmlinge geben wir im Nachstehenden in tabellarischer Form sämmtliche bis 1877 dargestellten Derivate nebst ihren Bruttoformeln:

Anthracen $C_{14}H_{10}$.
Anthracensulfosäure $C_{14}H_9—SO_2—OH$.

---

1) Wie E. Noelting (Monit. scientif. 1878 Nr. 433 p. 37) hervorhebt, gehören auch das Safranin, das Magdalaroth und das Azodiphenylblau zu den gefärbten Verbindungen, von denen oben die Rede ist. D. Redakt.

2) Alb. Atterberg, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 547; Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVII Nr. 9 p. 405 und 409.

3) J. Wolff und R. Betley, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 720; Dingl. Journ. CCXXIV p. 561; Chem. Centralbl. 1877 p. 512.

Anthrachinon (Oxanthracen) $C_{14}H_8O_2$.
Anthrachinondisulfosäure $C_{14}H_6O_2(SO_2—OH)_2$.

Oxyanthrachinon (Monoxyanthrachinon) $C_{14}H_8O_3$.

Dioxyanthrachinone $C_{14}H_8O_4$ oder $C_{14}H_6(OH)_2O_2$. Von den Dioxyanthrachinonen sind bisher *acht* isomere Verbindungen erhalten worden, nämlich

1. Alizarin.
2. Chinizarin.
3. Purpuroxanthin (Xanthopurpurin).
4. Frangulinsäure.
5. Anthraflavon.
6. Anthraflavinsäure.
7. Isanthraflavinsäure.
8. Chrysazin, deren Tetranitroverbindung die Chrysamminsäure $C_{14}H_{12}(NO_2)_4(OH)_2O_2$ ist.

Trioxyanthrachinone $C_{14}H_8O_5$ oder $C_{14}H_5(OH)_3O_2$. Die bekannten *vier* isomeren Verbindungen sind:

1. Purpurin.
2. Anthrapurpurin.
3. Flavopurpurin.
4. Oxychrysazin.

Tetraoxyanthrachinone $C_{14}H_8O_6 = C_{14}H_4(OH)_4O_2$. Man kennt davon *zwei* isomere Verbindungen:

1. Anthrachryson.
2. Rufiopin.

Hexaoxyanthrachinon $C_{14}H_8O_8, 2H_2O$.

1. Rufigallol.

Weitere Abkömmlinge des Anthracens.

Pseudopurpurin $C_{15}H_8O_7$ (in der Wärme in Purpurin und Kohlensäure zerfallend und nach Rosenstiehl der Salicylsäure analog construirt).

Homologe Derivate des Anthracens.

Methylanthracen $C_{15}H_{12}$.
Methylanthrachinon $C_{15}H_{10}O_2$.
Dioxymethylanthrachinon $C_{15}H_{10}O_4$ $\left\{\begin{array}{l}\text{1. Methylalizarin.}\\ \text{2. Chrysophansäure.}\end{array}\right.$
Trioxymethylanthrachinon (Emodin) $C_{15}H_{10}O_5$ oder $C_{14}H_4\left\{\begin{array}{l}CH_3\\ (OH)_3O_2.\end{array}\right.$

O. Zeidler[1]) macht Mittheilung über die im Rohanthracen neben Anthracen vorkommenden Substanzen. Es wurden aus 2 Sorten Rohanthracen wesentlich durch fractionirte Krystallisation aus indifferenten Lösungsmitteln die in ihnen enthaltenen Substanzen isolirt, und zwar wird in vorliegender Abhandlung nur der in Essigäther lösliche Theil des Rohanthracens behandelt. In diesem Theile sind, ausser Anthracen in geringer Menge, noch Carbazol, Phenanthren, Fluoren und zwei neue Kohlenwasserstoffe, Pseudophenanthren, $C_{16}H_{12}$, und Synanthren, $C_{14}H_{10}$, nebst einigen, nicht näher untersuchten Substanzen enthalten. Für Carbazol wird, nebst einigen neuen Angaben über seine allgemeinen Eigenschaften eine bequeme und einfache Methode der Isolirung aus dem Rohanthracen angegeben, welche

1) O. Zeidler, Wiener Anzeigen 1877 p. 164; Chem. Centralbl. 1877 p. 566.

bisher fehlte. J. B. Bros[1]) bestimmt das Anthracen im Rohanthracen gleichlautend mit der unter dem Namen von Meister, Lucius und Brüning[2]) veröffentlichten Methode und fügt eine Abbildung des dazu nöthigen Apparates hinzu. Dieser besteht in einem Glaskolben von 500 Cubikcentim. Inhalt, geschlossen mit einem Kautschukpfropfen, in welchen ein Rückflusskühler von entsprechender Länge eingepasst ist. Letzterer ist oben durch einen zweiten Kautschukpfropfen verschlossen, in dessen Durchbohrung das Rohr eines mit Hahn versehenen Trichters steckt. In diesen wird die aus chromsaurem Kali, Eisessig und Wasser bestehende Oxydationsmischung gebracht, während in den Kolben das zu prüfende Anthracen kommt. Nach H. Schwarz[3]) (in Graz) ist die beste Probe des Rohanthracens die, dass man dasselbe mit einer kaltgesättigten Lösung von reinem Anthracen in Eisessig auswäscht.

F. R. Japp und G. Schultz[4]) berichten über das Vorkommen von Methylanthracen im Steinkohlentheer. Das Methylanthracen wurde zuerst von Weiler und fast gleichzeitig von Fischer[5]), bald darnach von Liebermann auf verschiedenen Wegen dargestellt und neuerlich von Schultz unter den Zersetzungsprodukten des Terpentinöles durch starke Hitze gefunden. Letzterer sprach die Vermuthung aus, dass es auch im Steinkohlentheere enthalten sein müsse. Diese Vermuthung hat sich bestätigt. Ein Phenanthrenrohmaterial war durch fractionirte Oxydation mit Chromsäuremischung zum grössten Theile von Anthracen befreit und schliesslich im Dampfstrome destillirt worden. Beim Umkrystallisiren der geschmolzenen bräunlichen Masse aus Alkohol erhielt man neben Anthracen Phenanthren. Die dunklen Mutterlaugen aber enthielten ausserdem noch einen über 360° siedenden Körper, welcher sich bei näherer Untersuchung als Methylanthracen erwies, auch bei der Oxydation Anthrachinoncarbonsäure gab, welche alle Eigenschaften der von Weiler, Fischer, Liebermann und vom Rath beschriebenen Substanz besass. G. Schultz[6]) fügt dem Vorstehenden eine Bemerkung über das Vorkommen von Methylanthracen im Anthracen bei. Wenn das Methylanthracen, welches im Phenanthrenrohmaterial nachgewiesen wurde, sich auch im Anthracen findet, so ist dies auf die Werthbestimmung des letzteren nicht ohne Einfluss. Dieses wird bekanntlich durch Ueberführung in Anthrachinon (Oxydation durch Chromsäuremischung) und

1) J. B. Bros., Chemic. News 1876 XXXIV p. 279; Chem. Centralbl. 1877 p. 138.
2) Jahresbericht 1876 p. 1009.
3) Mittheilung vom 27. Januar 1878.
4) F. R. Japp und G. Schultz, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 1049; Dingl. Journ. CCXXV p. 616; Chem. Centralbl. 1877 p. 484.
5) Jahresbericht 1875 p. 966.
6) G. Schultz, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 1051; Chem. Centralbl. 1877 p. 484.

Wägen des letzteren bestimmt. Bei der Fabrikation des Alizarins dagegen, welche unter anderen Bedingungen erfolgt, entsteht aus dem Methylanthracen Methylanthrachinon und aus diesem Methylalizarin, welches ein ebenso guter Farbstoff ist wie das Alizarin. Daraus folgt, dass das Anthracen bei einem Gehalte an Methylanthracen (welches bei jener Oxydation durch Chromsäure in lösliche Anthrachinoncarbonsäure übergeht) unter seinem Werthe bezahlt wird. Mit Bestimmtheit ist im käuflichen Alizarin eine Verbindung des Methylanthracens noch nicht nachgewiesen worden. Vielleicht ist die Purpuroxanthincarbonsäure von Schunk und Römer ein Derivat dieses Kohlenwasserstoffes. —

W. Hammerschlag[1]) (in Höchst) fand bei Versuchen, dass die Bromirung des Anthracens bei dem *Hexabromanthracen* ihr Ende erreicht. Diehl[2]) berichtet über die höheren Halogenabkömmlinge des Anthracens. Er erhielt durch Einwirkung von Chlor und Bromjod unter Erwärmen $C_{14}H_4Cl_6$ und $C_{14}H_4Br_6$. Um 220° entstand mit Bromjod eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{14}H_3Br_7$. Sämmtliche Verbindungen sind sublimirbar, schwer löslich und krystallisiren in gelblichen Nadeln. Aus dem sechsfach halogenisirten Anthracen entstehen durch Oxydation die Anthrachinone $C_{14}H_4Cl_4O_2$ und $C_{14}H_4Br_4O_2$. Es wird beabsichtigt, auch das Anthrachinon und Alizarin einer durchgreifenden Halogenirung zu unterziehen.

C. Wachendorff und Th. Zincke[3]) stellten einige Methylderivate des Anthracens dar, nämlich das *Dimethylanthracen*, das *Dimethylanthrachinon*, die *Methylanthrachinoncarbonsäure* und die *Anthrachinondicarbonsäure*. Das Oxydiren von Anthracen führen C. Heinzerling und G. Mc. Gowan[4]) nach einem englischen Patente in folgender Weise aus. Das rohe Anthracen wird mittelst Schwefelkohlenstoff gereinigt und dann mit einem Ueberschusse von Chlorkalk und ein klein wenig Wasser und mit oder ohne Salzsäure einige Zeit lang erhitzt. Das absublimirte Anthrachinon mag auf eine der üblichen Weisen zu Alizarin verarbeitet werden. Das gewonnene Alizarin wird mit Cyankalium oder Schwefelcyankalium behandelt, wodurch sein Ton verbessert wird. — A. Haller[5]) studirte die Einwirkung von Chlorochromsäure auf Anthracen. 10 Grm. Anthracen wurden in Eisessig gelöst und mit 130 Grm. Chlorochromsäure behandelt. Die Flüssigkeit wurde dann in destillirtes Wasser

---

1) W. Hammerschlag, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 1212.

2) Diehl, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 1233; Chem. Centralbl. 1877 p. 224.

3) C. Wachendorff und Th. Zincke, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 1481.

4) C. Heinzerling und G. Mc. Gowan, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 225; Industrie-Blätter 1877 Nr. 9 p. 88; Chem. Centralbl. 1877 p. 336; Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVII Nr. 4 p. 190.

5) A. Haller, Compt. rend. LXXXIV p. 558; Chemic. News 1877 XXXV Nr. 906 p. 145; Chem. Centralbl. 1877 p. 326.

gegossen und der entstandene gelbe Niederschlag auf einem Filter gesammelt, gewaschen, getrocknet und ein Theil davon in einer Retorte sublimirt, ein anderer in Alkohol gelöst. Das Sublimat und die aus der alkoholischen Lösung erhaltenen Krystalle bilden prächtige Nadeln und besitzen alle Eigenschaften des Anthrachinons. Sie sind in concentrirter Schwefelsäure mit Orangefärbung löslich und werden durch Wasser aus dieser Lösung wieder abgeschieden; mit Kali geschmolzen geben sie eine violette Masse, welche beim Auflösen in Wasser sich theilweise entfärbt und als unverändertes Anthrachinon niederschlägt. Die kalische Lösung mit Salpetersäure angesäuert, filtrirt und mit Silbernitrat behandelt, gibt keinen Niederschlag von Chlorsilber; das erhaltene Produkt ist daher chlorfreies reines Anthrachinon. R. Anschütz und G. Schultz[1]) theilen ihre Arbeiten über das Phenanthrenchinon mit; F. Schwarzer[2]) über die Halogenderivate des Anthracens. Ad. Claus[3]) lieferte Beiträge zur Kenntniss des Anthrachinons. Der Verf. hat schon vor einigen Jahren die Beobachtung gemacht, dass eine kochende alkoholische Lösung von Anthracen beim Einleiten von Chlor oder beim Eintropfen von Brom nach kurzer Zeit Anthrachinon ausfallen lässt. Der Versuch, hierauf eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Anthracens zu gründen gab nicht das erwartete Resultat, wahrscheinlich wegen Entstehung gechlorter Anthrachinone. Dagegen empfiehlt sich die Reaktion als Vorlesungsversuch. Wird 1 Grm. Anthracen in einem Kölbchen mit etwa der 4—6fachen Menge Alkohol übergossen, so dass sich beim Kochen nur ein Theil löst, und dann in die siedende Flüssigkeit ein lebhafter Chlorstrom geleitet oder Brom eingetragen, so entsteht nach einiger Zeit eine klare Lösung, die bei weiterer Zuführung des Halogens plötzlich stark aufwallt und das gebildete Anthrachinon ausscheidet. Nach dem Erkalten wird filtrirt, der Filterrückstand zuerst mit kaltem Alkohol, dann mit verdünnter Natronlösung ausgewaschen und nach dem Trocknen zwischen zwei Uhrgläsern sublimirt. Man erkennt im Sublimat die chlorhaltigen Produkte an ihrer intensiveren gelben Farbe. Das Anthrachinon gibt (wie durch Reduktion mit Zinkstaub und Natronlauge) auch durch Behandlung mit Natriumamalgam Hydroanthrachinon. Man erhält eine klare tiefroth gefärbte Lösung von Hydroanthrachinon-Natron, die an der Luft durch Regeneriren von Anthrachinon farblos wird. Auch diese Reaktion eignet sich zu einem Vorlesungsversuche sowie zur Nachweisung der geringsten Spuren Anthrachinon. Ad. Claus und Schnutz[4]) studirte die Einwirkung von Zinkäthyl auf

1) R. Anschütz und G. Schultz, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 21 und 323.

2) F. Schwarzer, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 376; Chemic. News XXXV Nr. 902 p. 104.

3) Ad. Claus, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 925.

4) Ad. Claus und Schnutz, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 927.

Anthrachinon. Hierbei erhielten sie eine lebhafte Reaktion, aus der nach dem Zersetzen der braunen pflasterartigen Masse mit Wasser und Salzsäure eine in Alkohol und Aether leicht lösliche Substanz hervorgeht, deren Natur bis jetzt noch nicht festgestellt werden konnte. Auch andere Chinone wurden in dieser Weise behandelt, sowie auch ihre Einwirkung auf Blausäure und auf Blausäure und Salzsäure studirt. Die Verff. hoffen hierüber bald Näheres berichten zu können. —

M. Prud'homme[1]) macht Mittheilungen über neue Farbstoffe von Anthracen. Ein Gemenge vom Glycerin und concentrirter Schwefelsäure reagirt auf die von Anthracen abstammenden Farbstoffe und gibt neue Verbindungen, welche gleichfalls färbende Eigenschaften besitzen. Bis jetzt wurde nur das Alizarin und Mononitroalizarin nach dieser Richtung hin geprüft. Man erhitzte ein Gemenge von 1 Theil breiförmigem Alizarin, 2 Theilen weissem Glycerin und 2 Theilen Schwefelsäure von 66°. Die Flüssigkeit wurde rasch dunkelbraun und es entwickelte sich eine reichliche Menge von Gasen, welche schweflige Säure und Acroleïn enthielten. Man erhielt die Temperatur einige Zeit lang auf 200°, um die vollständige Umwandlung des Alizarins zu bewirken. Hierauf liess man erkalten, goss das Produkt in eine grosse Menge Wasser und filtrirte. Der dunkelgelbe unlösliche Rückstand wurde mehrmals mit heissem Wasser gewaschen und dann durch ein Gemenge von gleichen Theilen Alkohol und Wasser in der Kälte aufgenommen, worin sich der neue Farbstoff löste. Die Nüancen, welche derselbe beim Färben gibt, sind in Roth und Rosa mehr gelb, in Violet mehr blau, in Braun mehr roth und gesättigt, und in Schwarz schöner als die des Alizarins. Mit Ammoniak und kohlensaurem Natron gibt er orangerothe Lösungen, während das Alizarin sich mit Alkalien violet färbt. Setzt man zu diesen Lösungen Alkohol, so werden sie dichroitisch, nämlich im durchfallenden Lichte roth und durch Reflexion grün. Gegen Alaunlösung verhält sich der Farbstoff wie Alizarin, ebenso in Bezug auf seine übrigen physikalischen Eigenschaften, namentlich in seinem Verhalten zu Seife, zu sauren Flüssigkeiten, zu Chlor etc. — Das Mononitroalizarin gibt bei derselben Behandlung eigenthümliche Resultate. Behandelt man die Waschwässer mit Natron, so entsteht ein dunkel indigblauer Niederschlag, welcher durch Zinnsalz und Natronlösung zu einer rosarothen Flüssigkeit reducirt wird, die sich mit einem grünlich blauen Scheine bedeckt. Der auf dem Filter gesammelte Niederschlag besteht aus zwei verschiedenen Körpern, welche sich durch ein kaltes Alkohol-Wassergemisch leicht trennen lassen. Die hierin leichter lösliche Substanz färbt Thonerdebeizen violet, starke Eisenbeizen und Gemenge von Eisen und Aluminium blauschwarz und schwache Eisenbeizen blaugrau. Der andere weniger lösliche Körper gibt beim Färben ein ziemlich schönes Schwarz,

---

1) M. Prud'homme, Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVIII Nr. 2 p. 62; Muster-Zeit. 1877 Nr. 43 p. 339; Industrie-Blätter 1877 Nr. 43 p. 385.

ein Grauviolet und an Stelle von Roth, Rosa und Braun: Catechubraun ohne Beimengung von Roth. Beide Farbstoffe widerstehen der Seife gut, weniger indess dem Chlor und werden durch starke Säure zerstört. Man kennt bereits Farbstoffe aus der Anthracenreihe, welche Aluminiumbeizen violet färben. Der eine wird durch Einwirkung von Ammoniak in geschlossenen Gefässen auf Anthrapurpurin erhalten und ist von Perkin im rohen Alizarin aufgefunden worden. Er scheint identisch mit dem Purpuramid von Stenhouse zu sein. Der andere kommt seit etwa einem Jahre unter dem Namen Anthraviolet durch Gauhe und Co. in Barmen in den Handel, bietet aber in industrieller Beziehung kein besonderes Interesse. Nach den Untersuchungen von N. Potier färbt das Anthraviolet schwer und nicht gleichmässig, und die erhaltenen Nüancen widerstehen weder der Seife noch dem Chlor. Eine Farbsubstanz, welche eine dem Campecheholze ähnliche Farbenreihe gibt und die sie besonders bei den so wenig beständigen Dampffarben ersetzen kann, würde ein besonderes Interesse darbieten. Der eine der beiden vom Verf. dargestellten Farbstoffe aus Nitroalizarin scheint diesen Bedingungen zu genügen. —

Simpson, Brooke und Royle[1]) nahmen ein englisches Patent auf die Behandlung von Alizarin, darin bestehend, dass man die als Teig erhaltene Alizarinmasse mit Kalkhydrat verrührt, dann in erwärmten Kammern trocknet und nach dem Trocknen pulvert. Das so erhaltene Pulver soll sich leicht wieder lösen.

E. Schunck und H. Römer[2]) untersuchten das Munjistin. Diese der Purpuroxanthinsäure ähnliche Substanz wird bei 125° weich und schmilzt bei 135°; bei stärkerem Erhitzen entwickelt sie Kohlensäure und verwandelt sich in Purpuroxanthin. Nachdem die Verff. die Arbeit von Rosenstiehl[3]) kritisirt, erheben sie für sich den Anspruch, zuerst unter diesen Verbindungen eine, welche eine Carboxylgruppe enthält, unterschieden zu haben und verlangen, dass ihnen das Untersuchungsfeld, welches sie zuerst eröffnet, d. h. die Darstellung und Untersuchung solcher Glieder dieser Reihe, welche sowohl vom Alizarin als auch vom Purpurin und deren Isomeren durch Substitution von nCOOH für nH entstehen, überlassen bleibe.

R. v. Perger[4]) stellte Versuche an über die Einwirkung des Ammoniaks auf Alizarin. Als Er Alizarin mit Ammoniak in grossem Ueberschusse erhitzte, fand er, dass die Ausbeute an Alizarinamid abnimmt, je länger die Einwirkung stattfindet, dafür aber mehr

1) Simpson, Brooke und Royle, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 1907.

2) E. Schunck und H. Römer, Chemic. News 1877 XXXV p. 176; Monit. scientif. 1877 Nr. 430 p. 1054; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 790; Chem. Centralbl. 1877 p. 391.

3) Jahresbericht 1876 p. 1011.

4) R. v. Perger, Journ. f. prakt. Chemie 1877 XV p. 224; Chem. Centralbl. 1877 p. 224; Chemic. News 1877 XXXV Nr. 911 p. 198.

von dem Nebenprodukte gewonnen wird, welches beim Filtriren des Röhreninhaltes als schwarzer, in Wasser fast unlöslicher Körper auf dem Filter bleibt und mit dem von Liebermann und Troschke[1]) beschriebenen Alizarinimid identisch zu sein scheint. Verf. hat über diese und noch ein anderes Produkt der Reaktion einige weitergehende Erfahrungen gesammelt, welche er in der vorliegenden Notiz mittheilt, und behält sich genaueres Eingehen auf die Sache vor. M. Clark[2]) nahm ein englisches Patent auf die Fabrikation von Alizarinfarbstoffen. Die Farbstoffe, deren Darstellungsweise in dieser Specifikation skizzirt wird, sind 1) Oxyalizarin, 2) Mono-, Di- und Trinitroalizarin, 3) Mono-, Di- und Trinitroxyalizarin, 4) Chloroxyalizarin. Die Bereitung des Oxyalizarins ist die folgende: Alizarin, natürliches oder künstliches, wird in concentrirter Schwefelsäure gelöst; der kalten Lösung setzt man Salpetersäure, frei oder in Salzform, zu, am besten etwa 26 Proc. des trocknen Alizarins; erhitzt dieselbe allmälig, bis eine herausgenommene Probe in Pottasche gelöst hellroth erscheint und lässt die Masse in dünnem Strahle in eine grössere Menge Wasser strömen. Das in Flocken sich abscheidende Oxyalizarin wird nun gewaschen und getrocknet. — Die Nitroalizarine entstehen durch Zusatz von 1,2 oder 3 Aeq. Salpetersäure zu einer kalt gehaltenen Lösung von 1 Aeq. Alizarin in Schwefelsäure. Oxyalizarin gibt bei ähnlicher Behandlung die drei Nitroxyalizarine. Die Substitution von Chlor- und Ueberchlorsäure für die Salpetersäure liefert die Oxychlorabkömmlinge. — A. Rosenstiehl[3]) veröffentlicht die Ergebnisse seiner Arbeit über die Constitution des Strobel'schen Alizarinorange. Er hält dasselbe für ein Nitroalizarin, isomer zweien bereits von Caro erhaltenen Körpern. Schliesslich sucht er den Beweis zu führen, dass nur aus dem Alizarin und nicht aus dem Purpurin, das Alizarinorange sich bilde. Zur Darstellung von Alizarinorange liess sich H. Caro[4]) (in Mannheim) mehrere Methoden in England patentiren, nach denen käufliches Alizarin der Einwirkung von Salpetersäure unterworfen wird, bis es vollständig in Alizarinorange verwandelt ist. Zu diesem Zweck kann das Alizarin auf dem Boden geschlossener Kammern in dünnen Schichten ausgebreitet und so Salpetersäuredämpfen ausgesetzt werden oder es kann das Alizarin in Aether, Eisessig, Petroleum oder Nitrobenzol gelöst und in die Lösung salpetrige Säure eingeleitet werden. Bei Anwendung des letztgenannten Lösungsmittels nimmt man 20 Theile desselben auf 1 Theil Alizarin; die salpetrige

1) Vergl. Jahresbericht 1875 p. 973.

2) A. M. Clark, Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVIII Nr. 2 p. 94; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 1168; Chem. Centralbl. 1877 p. 543.

3) A. Rosenstiehl, Annal. de chimie et de phys. 1877 XII p. 512; Chem. Industrie 1878 Nr. 1 p. 18.

4) H. Caro, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 1760; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 489.

Säure wird so lange zugeführt, als sie noch absorbirt wird. Der herzustellende Alizarinfarbstoff wird entweder durch Verdampfen des Lösungsmittels abgeschieden, oder durch Niederschlagen des Farbstoffes mittelst wässeriger Aetzalkalilösung und hierauf folgendes Zersetzen des Niederschlages mittelst einer Säure. Wendet man Eisessig als Lösungsmittel an, so soll Salpetersäure von 1,38 specifischem Gewicht zugesetzt werden. Wiederholtes Behandeln mit Aetzkali, Waschen und Filtriren liefern das Alizarinorange in nahezu chemisch reinem Zustande. Schliesslich wird auch Schwefelsäure von 1,848 specifischem Gewicht als Lösungsmittel vorgeschlagen. In diesem Falle wird die Salpetersäure entweder frei oder als Salz gebunden zugefügt. In allen Fällen kann die Lösung gelinde erwärmt werden. —

E. Schunck und H. Römer[1]) stellten Versuche an über den Nachweis von Alizarin in Purpurin. Es gelingt dieser Nachweis bekanntlich spectralanalytisch, auch wird dieser Reaktion kein wesentlicher Abbruch dadurch gethan, wenn diese Körper stark verunreinigt sind; besonders ist dies beim Purpurin der Fall. Kommen beide Körper zusammen vor, so ist es leicht, sehr kleine Mengen Purpurin neben viel Alizarin zu entdecken. Anders liegt die Sache, wenn das Umgekehrte der Fall ist, wenn also geringe Mengen Alizarin, z. B. 1 Proc., im Purpurin nachzuweisen sind. Hier lässt die optische Methode in Stich. Die Absorption der alkalischen Purpurinlösungen ist eine viel intensivere als die der entsprechenden Alizarinlösungen. Die der ersteren geht bei gewisser Concentration bis zu dem Theil des Spectrums, wo die Bänder des Alizarins liegen. Verdünnt man nach und nach, so treten, wenn ein Gemisch von vielleicht 5 Proc. Alizarin und 95 Proc. Purpurin angewendet wurde, die Bänder der ersteren noch auf, wenn auch undeutlich, bei einem geringen Alizaringehalt jedoch nicht mehr. Die bekannten Trennungsmethoden des Alizarins vom Purpurin sind alle mehr oder weniger unscharf und geben, besonders wenn man mit kleinen Quantitäten operirt, unbefriedigende Resultate. Erst durch darauf folgendes, oft wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol ist es möglich, die eine Substanz frei von der andern zu erhalten. Die Verff. machen darauf aufmerksam, dass die Angabe von Schützenberger, nach welcher eine kochende, gesättigte Lösung von Purpurin in Alaun beim Erkalten nichts abscheidet, eine irrthümliche ist. Die Thonerdeverbindung des Purpurins scheidet sich fast vollständig aus, das Filtrat ist farblos und zeigt nur eben noch die charakteristischen Absorptionsbänder des Purpurins. Alizarin hat dieselbe Eigenschaft, doch ist es in Alaun bei Weitem nicht so löslich als das Purpurin. Das verschiedene Verhalten, welches Alizarin und Purpurin zeigen, wenn man ihre Lösungen in Alkali der Luft aussetzt, gibt uns

---

1) E. Schunck und H. Römer, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 175; Dingl. Journ. CCXXIV p. 462; Chem. Centralbl. 1877 p. 264; Chemic. News 1877 XXXV Nr. 906 p. 142.

ein Mittel an die Hand, die geringsten Mengen Alizarin neben gewissen Mengen Purpurin nachzuweisen. Die Verff. lösten etwa 1 Grm. eines Gemenges von 99 Proc. Purpurin und 1 Proc. Alizarin in Natronlauge und setzten die Lösung so lange der Luft aus, bis sie fast farblos geworden und die Bänder des Purpurins auf erneuten Zusatz von Alkali nicht mehr zu sehen waren. Das Purpurin wird hierbei zerstört, das Alizarin aus seiner Natronverbindung durch Salzsäure in Freiheit gesetzt, durch Aether aufgenommen und kann dann leicht durch sein Spectrum nachgewiesen werden, welches durch Zersetzungsprodukte des Purpurins nicht im mindesten beeinflusst wird. Auch mit 5 Milligrm. des oben erwähnten Gemenges, in welchem also 0,05 Milligrm. Alizarin enthalten sind, gelingt der Nachweis. — Ueber die grosse Lichtempfindlichkeit des Purpurins bringt Hermann W. Vogel [1]) einige Beobachtungen [2]).

E. Schunck und H. Römer [3]) haben ihre Untersuchungen über die Krappfarbstoffe [4]) fortgesetzt und berichten nun über die Purpuroxanthincarbonsäure, eine neue, das natürliche Purpurin begleitende Substanz. Dieselbe wird aus dem Purpurin abgeschieden, indem man es mit Alaunlösung kocht, durch Salzsäure fällt und den Niederschlag mit Alkohol auszieht. Die Säure kann auch aus den alkoholischen Mutterlaugen erhalten werden, welche bei der Krystallisation des käuflichen Purpurins zurückbleiben; man verdampft dieselben, kocht den Rückstand mit Wasser, filtrirt und setzt Salzsäure hinzu, wodurch die unreine Purpuroxanthinsäure als orangegelber Niederschlag sich abscheidet. Sie wird durch Kochen mit Barytwasser, wodurch die Unreinigkeiten gelöst werden und ein lösliches Barytsalz der Säure gebildet wird, gereinigt. Die Purpuroxanthincarbonsäure $C_{15}H_8O_6$ krystallisirt in gelben Nadeln, welche in Alkohol und Essigsäure leicht löslich sind und von siedendem Wasser viel leichter gelöst werden als die meisten anderen Farbstoffe. Sie schmilzt bei 231° und zersetzt sich bei 232—233° unter Entwicklung von Kohlensäureanhydrid und Hinterlassung von Purpuroxanthin $C_{14}H_8O_4$. Sie färbt Thonerde- und Eisenbeize orange resp. braun, doch ist die Färbung sehr veränderlich. Die Verff. wollen versuchen, die Purpuroxanthincarbonsäure synthetisch darzustellen zunächst ausgehend von einem Dioxyanthrachinon. Vielleicht liefert das Alizarin eine ähnliche oder identische Dicarbonsäure. Der Name ist nur gewählt, um daran zu erinnern, dass der Körper beim Erhitzen in Kohlensäure und Purpuroxanthin zerfällt. (Siehe die

---

1) Hermann W. Vogel, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 159 und 692; Chemic. News 1877 XXXV Nr. 908 p. 163.

2) Siehe Bemerkungen Schunck's und Römer's gegen Vogel, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 553.

3) E. Schunck und H. Römer, Chemic. News 1877 XXXV Nr. 900 p. 82; 909 p. 176; 910 p. 185; Dingl. Journ. CCXXIV p. 659; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 172; Chem. Centralbl. 1877 p. 292.

4) Jahresbericht 1876 p. 1017.

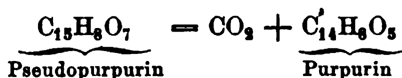
nächstfolgende Arbeit Rosenstiehl's.) A. Rosenstiehl[1]) hat seine Untersuchungen über das Pseudopurpurin[2]) fortgesetzt und im Verlaufe derselben Beobachtungen gemacht, welche zwar nicht die allgemeinen Schlüsse, die er in seinen früheren Mittheilungen gezogen hatte, wohl aber die Ansichten über die Constitution des Pseudopurpurins zu modificiren geeignet sind. Demnach muss auch die Interpretation der Bildung des Purpurins und des gelben Farbstoffes, welcher dasselbe begleitet, geändert werden. — Schunk und Römer haben gelegentlich ihrer Mittheilungen über Purpuroxanthincarbonsäure (siehe Seite 928) einen gelben Farbstoff erwähnt, den sie bei der Reinigung grosser Quantitäten von Purpurin erhielten. Sie betrachten diesen Farbstoff als neu; doch erscheint er in Berücksichtigung seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften als identisch mit dem Krapporange von Runge und mit dem Körper, welchen der Verf. mit dem Namen s-Purpurin bezeichnet hat. Die Untersuchung vervollständigt und berichtigt die des Verf.'s, welche mit zu wenig Material angestellt werden musste. Schunk und Römer geben diesem Körper die Formel $C_{15}H_8O_6$, welche der Verf. um so eher adoptirt, als alle Metamorphosen des Farbstoffes gut damit übereinstimmen. Die Fundamentalreaktion, auf welche die Genannten ihre Formel stützen, ist die Spaltung des Körpers durch Wärme in Purpuroxanthin und Kohlensäure: $C_{15}H_8O_6 = C_{14}H_8O_4 + CO_2$. Sie nehmen an, dass derselbe durch Oxydation einer complexeren, das Purpurin begleitenden Substanz besteht. Der Verf. aber zeigt in Folgendem, dass er sich durch Reduktion des Pseudopurpurins bildet. Nach Schützenberger und Schiffert[3]) enthält das Molekül des Pseudopurpurins 2 Sauerstoffatome mehr als das Purpurin: Purpurin, $C_{20}K_{12}O_7$, Pseudopurpurin: $C_{20}H_{12}O_9$. Diese einfache Relation erklärt die von den genannten Chemikern beobachtete Thatsache, dass das Pseudopurpurin durch Sublimation oder durch Einwirkung von Alkohol bei 200° in Purpurin übergeht. Nach Gräbe und Liebermann ist das Pseudopurpurin dagegen $C_{14}H_8O_6$ und als ein Tetraoxyanthrachinon zu betrachten, welches ein Sauerstoffatom mehr enthält als das Purpurin. Die Letzteren zeigen bei dieser Gelegenheit, dass die Analysen von Schützenberger und Schiffert ebenso gut mit der Formel $C_{20}H_{12}O_9$ als mit der anderen $C_{14}H_8O_6$, übereinstimmen. Als später erkannt wurde, dass die Umwandlung des Pseudopurpurins in Purpurin durch Wasser bei 100° und selbst bei niedrigerer Temperatur statthat, interpretirte der Verf. diese Reaktion, indem er sich auf die obigen Formeln stützte, als eine Reduktion, welche unter gleichzeitiger Zerstörung eines Theiles des

1) A. Rosenstiehl, Compt. rend. LXXXIV p. 559; Monit. scientif. 1877 Juni p. 607; Chemic. News 1877 XXXV Nr. 906 p. 145; XXXVI Nr. 920 p. 15; Chem. Centralbl. 1877 p. 326 und 439; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 734 und 1178.

2) Jahresbericht 1876 p. 1013.

3) Vergl. Jahresbericht 1874 p. 853.

Pseudopurpurins selbst von Statten gehe; verschiedene secundäre saure krystallisirbare Produkte, welche er dabei auftreten sah, dienten dieser Ansicht als Stütze. Wenn diese Ansicht richtig wäre, so müsste Pseudopurpurin aus dem Purpurin durch Oxydation gewonnen werden; der Verf. hat die verschiedenartigsten Oxydationsmittel in Anwendung gebracht, ohne das erhoffte Resultat zu erhalten. Bei fortgesetzten Versuchen kommt der Verf. für das Pseudopurpurin auf die Formel $C_{15}H_8O_7$. Die durch die Analyse erhaltenen Zahlen stimmten nicht genau mit den berechneten und Verf. spricht die Meinung aus, dass diese Differenz vielleicht von der Gegenwart von Purpurin in dem analysirten Produkte herrühren möchte. Er bestätigt dies jetzt. Wenn man Pseudopurpurin mit einer Flüssigkeit behandelt, welche in der Wärme Purpurin allein löst, so ist man niemals sicher, ob das letztere in dem Produkte präexistirt hat oder ob es durch eine Zersetzung entstanden ist. Da der Gebrauch von Lösungsmitteln hiernach ungeeignet ist, so suchte Verf. durch Färbeversuche die Frage zu entscheiden. Er hat früher gezeigt, dass das Pseudopurpurin die Beizen nur bei Gegenwart von destillirtem Wasser färbt und dass es im Farbebade durch sein Aequivalent von kohlensaurem Calcium vollständig gefällt wird, während unter denselben Umständen das Färbevermögen des Purpurins ein Maximum erlangt. Indem er sich auf dieses Verhalten stützte, war es leicht darzuthun, dass das nach den Angaben von Schützenberger und Schiffert dargestellte Pseudopurpurin immer Purpurin enthält. Um das Pseudopurpurin den Lösungsmitteln zugänglicher zu machen verwandelte der Verf. dasselbe in das Natriumsalz. Die Lösung dieses letzteren wurde durch eine Säure zersetzt und man erhielt einen sehr fein vertheilten Niederschlag, welcher in kaltem Alkohol vertheilt wurde. Die ersten Portionen desselben sind braun, die folgenden roth: Jene enthalten Purpurin, diese Pseudopurpurin, wie sich aus den Färbeproben ergab. Für 100 Grm. Substanz braucht man circa 20 Liter Alkohol. Die Analyse des im Vacuum bei 100° getrockneten Produktes stimmt ziemlich gut mit der Formel $C_{15}H_8O_7$ überein, welche der von dem Verf. beobachteten Spaltung genau entspricht. Um sich zu überzeugen, dass letztere glatt nach der Gleichung:


$$\underbrace{C_{15}H_8O_7}_{\text{Pseudopurpurin}} = CO_2 + \underbrace{C_{14}H_8O_5}_{\text{Purpurin}}$$

verläuft, hat Verf. die Verbrennung in zwei Phasen ausgeführt: in der ersten erhitzte man die Röhre, welche die Substanz enthielt, nur auf 180°, während ein langsamer Luftstrom hindurchgeleitet wurde; man erhielt 14,9 Proc. Kohlensäure (ber. 14,6). Die Verbrennung des festen Rückstandes gab dann 65,32 C und 3,12 H, während die Formel $C_{14}H_8O_6$ 65,62 C und 3,12 H verlangt. Der Versuch steht also der Formel $C_{15}H_8O_7$, welche der Verf. hiernach als festgestellt betrachtet, in vollem Einklang. Das Pseudopurpurin ist eine mit der Salicylsäure zu vergleichende Säure, welche sich auch durch die Einwirkung der

Wärme in Kohlensäure und in Phenol spaltet; indessen wollte es nicht gelingen, analog der Darstellung der Salicylsäure aus Phenol und Kohlensäure Pseudopurpurin durch Einwirkung von Kohlensäure auf das alkalische Derivat des Purpurins zu erzeugen. Der Verf. setzt aber die Versuche nach dieser Richtung hin fort. — In grossen glänzenden Blättern krystallisirt wurde das Pseudopurpurin erhalten, indem man sein Natriumsalz in alkoholisch-wässeriger Lösung der Einwirkung der Luft überliess. Durch Behandlung mit reducirenden Mitteln, sei es in alkalischer oder in schwefelsaurer Lösung, bildet sich ein unbeständiges Additionsprodukt, welches die Thonerdebeizen orangegelb färbt. An der Luft geht es allmälig in Pseudopurpurin über; in alkalischer Lösung erfolgt diese Umwandlung rascher. Das Reduktionsprodukt, welches wegen seiner Veränderlichkeit nicht analysirt werden konnte, besitzt ein gewisses Interesse, weil es vielleicht diejenige Form repräsentirt, unter welcher das Pseudopurpurin in Verbindung mit einer zuckerhaltigen Substanz im Krapp enthalten ist. In der That ist bekannt, dass die Pflanze die Farbstoffe in einer löslichen und wenig gefärbten Verbindungsform enthält. Nur durch längeres Liegen an der Luft, während dessen eine Art Gährung vor sich geht, treten die färbenden Eigenschaften hervor.

Ueber die Bildung des Alizarins und Anthrapurpurins bringt W. H. Perkin[1]) folgende geschichtliche Notizen: Der erste Theil seiner Entwickelung bezieht sich hauptsächlich auf die Anilinfarben; der zweite Theil behandelt das künstliche Alizarin und bietet ein doppeltes Interesse, weil er mitunter ganz neue und von den bisherigen Anschauungen abweichende Ansichten über diesen Gegenstand ausspricht. Nach Perkin enthält jedes künstliche Alizarin, insbesondere das nach seinem Verfahren vom Jahre 1869 in England bis zum Jahre 1873 und auch noch in späterer Zeit aus Dichloranthracen dargestellte Produkt mehr oder weniger grosse Mengen Anthrapurpurin, denselben Körper, welchen Caro aus der Isoanthraflavinsäure, einem Nebenprodukte der Alizarinfabrikation, und welchen Rosenstiehl aus dem einen Bestandtheile des Anthraflavons gewonnen hat. Perkin weist nun diesen Anthrapurpuringehalte des Alizarins eine ganz hervorragende Rolle in der Alizarinfärberei zu, sowohl was die Ausgiebigkeit, als was die Lebhaftigkeit der resultirenden Nüancen betrifft. Das Anthrapurpurin ist nach ihm ein ebenso werthvoller Farbstoff wie das Alizarin selbst; namentlich aber ist es dem mit ihm isomeren Purpurin, welches als Farbstoff nur geringe Bedeutung hat, als solcher weit überlegen. Es ist zu constantiren, dass dieses absprechende Urtheil über das Purpurin mit den Untersuchungen Rosenstiehl's vor der Hand sehr wenig übereinstimmt, es müsste denn sein, dass Rosenstiehl's Purpurin und Perkin's Anthrapurpurin im Verlaufe späterer Unter-

1) W. H. Perkin, Engineer 1876 Sept. p. 229; Dingl. Journ. CCXXIII p. 286; Muster-Zeit. 1877 Nr. 26 p. 206; Chem. Centralbl. 1877 p. 286.

suchungen sich als identisch erweisen würden. Gerade so wie Rosenstiehl den Satz aufstellte, dass kein Krapproth, kein Fleurrosa ohne die Mitwirkung von Purpurin oder Purpurinhydrat mit Alizarin allein gefärbt werden kann, ebenso schreibt Perkin die glänzenden Erfolge des künstlichen Alizarins dessen obligatem Anthrapurpuringehalte zu, indem er beifügt, dass Anthrapurpurin auf nicht geölter mordancirter Baumwolle ein Roth liefere, das einem mit Krapp oder Garancin erzeugten Türkischroth an Feuer und Leben fast gleichkomme [1]). Das Anthrapurpurin gibt nach Perkin mit Thonerdemordant ein lebhafteres Scharlachroth als Alizarin, sein Violet mit Eisenmordant ist blauer als Alizarinviolet, seine Behandlung in der Färberei entspricht vollkommen der des Alizarins, so dass beide nebeneinander sich verwenden lassen, wie ja ursprünglich beide neben einander als künstliches Alizarin auf den Markt kamen. Später wurden sie getrennt in den Handel gebracht: nahezu reines Alizarin unter der Benennung „Alizarin für Roth mit Blaustich" und nahezu reines Anthrapurpurin als „Alizarin für Scharlachroth". Um die Entstehungsweise des Anthrapurpurin bei der fabrikmässigen Darstellung des Alizarins zu erklären, erinnert Perkin an die Thatsache, dass der Ausgangspunkt für das Alizarin nicht reine Anthrachinondisulfosäure, sondern ein Gemenge derselben mit Anthrachinonmonosulfosäure vorstellt. Nun liefert die letztere $C_{14}H_7(SO_3H)O_2$ beim Erhitzen mit Aetzkali oder Aetznatron zunächst Monooxyanthrachinon, $C_{14}H_7(HO)O_2$, einen gelben Körper ohne Werth für die Färberei; bei weiterem Schmelzen mit Kalihydrat oxydirt sich derselbe zu Dioxyanthrachinon oder Alizarin, $C_{14}H_6(HO)_2O_2$. Die Anthrachinondisulfosäure, $C_{14}H_6(SO_3H)_2O_2$, liefert beim Erhitzen mit Alkalien zunächst das Salz einer Oxyanthrachinonsulfosäure von der Zusammensetzung $C_{14}H_6(HO)(SO_3H)O_2$, indem vorerst nur ein Schwefelsäurerest gegen Hydroxyl umgetauscht wird; aus diesem Zwischengliede entsteht beim weiteren Erhitzen ein Dioxyanthrachinon, $C_{14}H_6(HO)_2O_2$, die Anthraflavinsäure, eine Isomere des Alizarins ohne dessen Färbevermögen, und aus der Anthraflavinsäure bildet sich wiederum bei weiter fortgesetztem Schmelzen mit Kalihydrat als Oxydationsprodukt ein wirklicher Farbstoff, das Anthrapurpurin, von der Zusammensetzung $C_{14}H_5(HO_3)O_2$ [2]).

Doch entwickelt sich in der Schmelze gleichzeitig Wasserstoff, welcher eine theilweise Reduktion der beiden Oxyanthrachinone zu Anthrachinon (beziehungsweise Anthrahydrochinon und Anthrachinonhydron und sogar Benzoësäure) bewirkt und dadurch eine geringere Farbstoffausbeute verursacht. Um diesem Verluste zu begegnen, gibt man jetzt dem kaustischen Alkali einen geringen Zusatz von chlorsaurem Kali, grade so viel, als die Verhinderung jener Reduktion erfordert,

---

1) Die Fabrik Leverkusen bei Köln offerirt gegenwärtig ihr Alizarin IIIb mit dem Bemerken, dass dasselbe fast reines Isopurpurin vorstelle.

2) Vergl. Jahresbericht 1876 p. 1021.

und erzielt damit eine von der theoretischen Berechnung nicht viel abweichende Ausbeute an Alizarin und Anthrapurpurin. Schliesslich kommt Perkin noch speciell auf die Bereitung des künstlichen Alizarins aus Dichloranthracen zurück. Er verweist auf die Leichtigkeit, mit welcher aus letzterem Disulfodichloranthracensäure und aus dieser wieder Anthrachinondisulfosäure entsteht, und erklärt aus diesen Verhältnissen im Anschlusse an die obigen Betrachtungen den grösseren Gehalt des nach dieser Methode gewonnenen Alizarins an Anthrapurpurin.

W. H. Perkin[1]) untersuchte die Acetyl- und Nitroderivate des Alizarins. In seiner Untersuchung über das Anthrapurpurin[2]) hat der Verf. auseinandergesetzt, dass das Triacetylanthrapurpurin, sowie das Diacetylalizarin durch Salpetersäure in Verbindungen umgewandelt werden, welche, in Kali gelöst und durch Säure gefällt, Farbstoffe geben, die sich von den von Anthrapurpurin und Alizarin derivirenden unterscheiden. Er hat diesen Gegenstand weiter verfolgt und zu diesem Zwecke sich zunächst mit dem Alizarin beschäftigt. Diacetylalizarin stellte der Verf. früher durch Erhitzen von Alizarin mit Essigsäureanhydrid in zugeschmolzenen Röhren dar. Jetzt hat er gefunden, dass man es auch durch direktes Erhitzen in Gefässen mit einem grossen Ueberschusse von Essigsäureanhydrid erhält. Kocht man die Mischung beider einige Stunden lang, so geht sie zuletzt in einen Krystallbrei über. Das Sieden wurde einen Tag lang fortgesetzt, so dass kein unverändertes Alizarin mehr vorhanden sein konnte, und das Produkt dann zur Krystallisation gebracht. Die Krystalle wurden auf einem Filter gesammelt, getrocknet, durch Abpressen von der anhaftenden Essigsäure befreit und in siedendem Benzol gelöst. Aus dieser Lösung schieden sich zuerst beim Abkühlen goldgelbe schuppenförmige Krystalle, später aber andere von gelblichrother Farbe ab. Durch genaue Ueberwachung der Krystallisation und Abgiessen der Mutterlauge, sobald sich aus ihr die letztgenannten Krystalle abzuscheiden begannen, konnte man beide Arten von einander trennen. Es ergab sich, dass die zuerst sich abscheidenden gelben Krystalle Monacetylalizarin, die später erscheinenden gelbrothen dagegen Diacetylalizarin waren. Hiernach ist es zur Darstellung von Diacetylalizarin nöthig, das Kochen mit Essigsäureanhydrid lange genug fortzusetzen. — Diacetylalizarin wurde fein zerrieben und nach und nach zu Salpetersäure von 1,5 specifischem Gewicht gesetzt, wobei man mit Eis abkühlte; es löst sich darin und die Säure nimmt die Farbe des Broms an. Diese Lösung wurde mit überschüssigem Wasser behandelt und gab einen gelben Niederschlag, welchen man sammelte, mit kaltem Wasser gut auswusch und nach vollständiger Beseitigung der Säure mit Wasser kochte, um eine kleine

1) W. H. Perkin, Journ. Chem. Soc. 2 (30) p. 578; Chem. Centralbl. 1876 p. 260.
2) Vergl. Journ. Chem. Soc. 26 p. 430 und diesen Jahresbericht p. 931.

Menge eines orangegelb gefärbten Nebenproduktes zu entfernen. Der unlösliche Rückstand wurde dann in heisser verdünnter Kalilauge gelöst, wodurch eine blauviolette Lösung entsteht; diese wurde mit Salzsäure angesäuert und dadurch reichliche Mengen eines gelben Niederschlages erhalten. Man wusch letzteren, trocknete ihn und krystallisirte einige Male aus Alkohol um. Die Ausbeute war eine geringe. Die Zusammensetzung des so erhaltenen Nitroalizarins ist $C_{14}H_7(NO_2)O_4$. Es krystallisirt aus Alkohol oder Eisessig in schönen goldgelben Nadeln, ist wenig löslich in Wasser, löst sich in Kalilauge mit blauvioletter Farbe und diese Lösung zeigt im Spektrum zwei Absorptionsstreifen, ähnlich denen des Alizarins. Die Lösung in Ammoniak ist ebenfalls violet. Mit Salpetersäure oxydirt gibt es eine krystallinische Säure, welche anscheinend Phtalsäure ist. Durch nascirenden Wasserstoff (Natriumamalgam in alkoholischer Lösung) wird es in Amidoalizarin umgewandelt. Dieses krystallisirt in kleinen schwarzen Nadeln mit grünlichem Metallreflexe, löst sich in Alkohol zu einer schön carmoisinrothen, schwach fluorescirenden Flüssigkeit und in Alkalien mit ähnlicher Farbe. Es scheint mit Säuren keine Verbindungen zu geben und wird durch Salpetersäure zersetzt. Mit schwefelsaurer Thonerde gekocht gibt es eine schöne purpurrothe Lösung, aus welcher durch Ammoniak ein purpurrother Lack gefällt wird. Die alkoholische Lösung zeigt im Spektroskop zwei Absorptionsstreifen und ausserdem noch einen dritten bei *F*; der erste liegt ein wenig hinter *D*, der zweite nahe bei *E*. Wenn Nitroalizarin mit concentrirter Schwefelsäure etwas stark erhitzt wird, so entweicht schweflige Säure und auf Zusatz von Wasser wird Amidopurpurin gefällt. Das durch diese bemerkenswerthe Reaktion erhaltene Produkt wurde nicht analysirt, doch zeigte es sich stickstoffhaltig und zeigte im Spektroskop, sowie in seinem Verhalten zu Beizmitteln das für letzteres charakteristische Verhalten. Das Nitroalizarin färbt Thonerdebeizen hellorangeroth; Eisenbeizen färbt es purpurroth. Amidoalizarin färbt Thonerdebeizen purpurn und Eisenbeizen stahlblau. Seidenfaser wird von diesen Farbstoffen ohne Beizen gefärbt und zwar von ersterem goldgelb, von letzterem carmoisinroth.

C. Liebermann und H. Plath[1]) stellten Versuche an, um sich zu vergewissern, ob das Pseudopurpurin in der That die ihm neuerdings von Rosenstiehl angewiesene Constitution einer Purpurincarbonsäure, $C_{14}H_4(OH)_3.O.CO_2H$, besitzt, und sind zu einer Bestätigung dieser Ansicht gelangt. Entscheidend hierfür ist der von Rosenstiel und kurz darauf unabhängig auch von Plath angegebene Zerfall in Purpurin und Kohlensäure: $C_{15}H_8O_7 = C_{14}H_8O_5 + CO_2$, welche Reaktion die Verff. nochmals controlirt haben und wobei sie zu denselben Resultaten gelangt sind wie Rosenstiehl. Die Verff. führen ferner noch folgende Umsetzungen an: Kocht man Pseudopur-

1) C. Liebermann und H. Plath, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 1618; Chem. Centralbl. 1877 p. 758.

purin kurze Zeit mit Kalilauge, so geht es vollständig in Purpurin über, das man durch Fällen mit Säure und Krystallisiren aus verdünntem Alkohol in den charakteristischen, Krystallwasser haltigen Nadeln, $C_{14}H_8O_5 + H_2O$, sogleich rein erhält. Versetzt man in kochendem Wasser suspendirtes Pseudopurpurin mit Brom, so erhält man unter starker Kohlensäureentwickelung sofort Monobrompurpurin, welches in hübschen rothen, bei 275° schmelzenden Nadeln krystallisirt:



$$C_{15}H_8O_7 + Br_2 = C_{14}H_7BrO_5 + CO_2 + HBr.$$

H. Plath[1]) bringt weitere vorläufige Mittheilungen über das Xanthopurpurin[2]), über welche wir nach Abschluss der Arbeit referiren werden. E. Schunck und H. Römer[3]) besprechen das (von Barth und Senhofer entdeckte) Anthraflavon und kritisiren die von Rosenstiehl[4]) geäusserten Ansichten über die Constitution und Bildung dieses Körpers. E. Schunck und H. Römer[5]) lieferten Beiträge zur Kenntniss des Flavopurpurins[6]), die darin culminiren, dass sie daraus das *Diacetylflavopurpurin*, das *Triacetylflavopurpurin*, das *Dibenzoylflavopurpurin* und das *Tribromflavopurpurin* darstellten.

E. Schunck und H. Römer[7]) beschreiben die Umwandlung des Purpurins in Chinizarin[8]). Reines, von Alizarin freies Purpurin, $C_{14}H_8O_5$, ist leicht löslich in Alkohol mit gelber Farbe (nach Strecker und Wolff mit rother Farbe), krystallisirt aus wasserhaltigem Alkohol in langen glänzenden Nadeln, die 1 Mol. Wasser enthalten; ihre Farbe schwankt von orangeroth bis orangegelb. Aus starkem Alkohol krystallisiren kleinere, tiefroth gefärbte Nadeln, welche wasserfrei sind. Die wasserhaltigen Krystalle werden bei 100° tiefroth und wasserfrei. Das Purpurin fängt nicht, wie Schützenberger angibt, bei 250° sondern bei 150° an zu sublimiren. Das Sublimat besteht aus federartigen und nadelförmigen Krystallen. Ein grosser Theil verkohlt. Der Schmelzpunkt liegt bei 253°. (Hierauf folgt im Original eine ausführliche Angabe der Löslichkeitsverhältnisse in verschiedenen Flüssigkeiten und der Reaktionen.) Von Derivaten wurden dargestellt: das Triacetylpurpurin, $C_{14}H_5(C_2H_3O)_3O_5$, und eine Bromverbindung, $C_{14}H_7BrO_5$. Als die Verff. das Purpurin längere Zeit auf

---

1) H. Plath, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 614; Chemic. News 1877 XXXV Nr. 909 p. 184; Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVIII Nr. 8 et 9 p. 411.

2) Jahresbericht 1876 p. 1020.

3) E. Schunck und H. Römer, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 1225.

4) Jahresbericht 1874 p. 853; 1876 p. 1020.

5) E. Schunck und H. Römer, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 1821; Chem. Centralbl. 1878 p. 6.

6) Jahresbericht 1876 p. 1017.

7) E. Schunck und H. Römer, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 550; Chem. Centralbl. 1877 p. 342.

8) Jahresbericht 1874 p. 877; 1875 p. 969.

300° erhitzten, fanden sie unter den Zersetzungsprodukten Chinizarin, welches sich, wie sich ergab, durch die Einwirkung der Wärme aus dem Purpurin gebildet hatte. Um alles Purpurin in dieser Weise umzuwandeln, ist eine lang andauernde hohe Temperatur nöthig. Man thut besser, das Rohr mit dem Purpurin nur 6—7 Stunden auf 300° zu erhitzen und dann das Chinizarin vom unangegriffenen Purpurin und Nebenprodukten auf folgende Weise zu trennen. Zunächst kocht man einige Male mit verdünnter Sodalösung; diese nimmt den grössten Theil des unveränderten Purpurins, sowie der Nebenprodukte auf, darauf mit verdünnter Kalilauge. In diese Lösung leitet man Kohlensäure ein, hierbei fällt hauptsächlich das Chinizarin und das Purpurin bleibt in Lösung. Der Niederschlag wird durch Salzsäure zersetzt, gewaschen, wieder in Alkali gelöst und von Neuem Kohlensäure eingeleitet, und dies Verfahren so oft wiederholt, bis kein Purpurin mehr im Filtrat nachzuweisen ist. Der Niederschlag besteht aus fast reinem Chinizarin, dem nur geringe Quantitäten eines in Alkohol unlöslichen Körpers beigemengt sind. Dieses zuerst von Auerbach (1871) zur Reinigung des Alizarins angegebene Verfahren eignet sich vortrefflich, ja es ist, nach den Verff., vielleicht das beste für die Trennung kleiner Mengen Purpurin vom Alizarin. C. Liebermann und F. Giesel[1]) veröffentlichten die Ergebnisse ihrer Arbeit über die Reduktionsprodukte des Chinizarin's. R. Nietzki[2]) stellte das Methylchinizarin dar.

W. Klobukowsky[3]) lieferte Beiträge zur Kenntniss der Rufigallussäure[4]). Durch Darstellung einer sechsfach acetylirten Rufigallussäure sowie einer Hexäthylrufigallussäure, wie sie der Verf.[5]) früher ausgeführt, ist es als festgestellt zu betrachten, dass die Rufigallussäure 6 Hydroxylgruppen enthält. Sie ist demnach kein zur Benzolreihe gehörender Körper, sondern ein Anthracenderivat beziehentlich ein Hexoxyanthrachinon[6]). Die von Jaffé und später von Nölting und dem Verf. gegebene Strukturformel hat sich demnach bestätigt. Die Rufigallussäure entsteht also aus 2 Mol. Gallussäure unter Austritt von 2 Mol. Wasser in der Weise, dass die zwei Hydroxyle der Carboxylgruppen sich wechselseitig mit je einem

---

1) C. Liebermann und F. Giesel, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 606; Chem. Centralbl. 1877 p. 374.

2) R. Nietzki, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 2011.

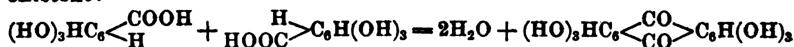
3) W. Klobukowsky, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1876 p. 1256; 1877 p. 880; Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVII Nr. 10 p. 468; Chem. Centralbl. 1875 p. 583; 1877 p. 437.

4) Jahresbericht 1863 p. 611; 1870 p. 264; 1874 p. 859; 1876 p. 970.

5) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1876 p. 1256.

6) Vergl. R. Fittig, Grundriss der organ. Chemie, 10. Aufl. 1877 p. 623 und J. Wislicenus, Lehrbuch der organ. Chemie 1874 p. 1050. (Die von Jaffé 1870 ausgesprochene Ansicht, dass die Rufigallussäure Hexoxyanthrachinon sei, erhielt bekanntlich im vorigen Jahre — Jahresbericht 1875 p. 970 — schon durch O. Widman ihre Bestätigung. D. Redakt.)

Wasserstoffatome des Kernes vereinigen, während die Hydroxylgruppen desselben unangegriffen bleiben und wirklich ein Hexoxyanthrachinon entsteht:



$$(HO)_3HC_6<^{COOH}_{H} + {}^{H}_{HOOC}>C_6H(OH)_3 = 2H_2O + (HO)_3HC_6<^{CO}_{CO}>C_6H(OH)_3$$

Die relative Stellung der Hydroxylgruppen in der Rufigallussäure wird so lange unentschieden bleiben müssen, als die Stellungsfrage der Hydroxyle in der Gallussäure noch unerklärt sein wird. In der Erwartung, dass aus Protocatechusäure oder einem Gemenge von Gallussäure und Salicylsäure durch die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure der Rufigallussäure analoge Körper entstehen würden, hat der Verf. auch diese Säuren in den Kreis seiner Untersuchungen gezogen. Protocatechusäure gab nach der Behandlung mit Schwefelsäure nur kleine Mengen eines in Wasser unlöslichen schwarzbraunen Niederschlages. Ein Theil der Gallussäure mit zwei Theilen Salicylsäure wurde mit dem 5—6fachen Gewichte concentrirter Schwefelsäure in einem Kolben mit eingesenktem Thermometer allmälig bis auf 150^0 erhitzt. Diese Lösung zeigte dieselben Farbenreaktionen, wie sie bei der Bildung von Rufigallussäure beobachtet werden, es entstand schliesslich eine carmoisinrothe Flüssigkeit. Nach fünfstündigem Erhitzen wurde dieselbe in kaltes Wasser gegossen, wobei ein dunkelbrauner, flockiger Niederschlag entstand. In der Flüssigkeit konnte mit Eisenchlorid keine Gallussäure nachgewiesen werden, es zeigte sich nur schwache violetrothe Färbung, von Spuren Salicylsäure herrührend. Durch Decantation wurde der Niederschlag von der Schwefelsäure befreit, getrocknet und mit durch Essigsäure angesäuertem Alkohol ausgekocht. Der Körper löste sich sehr schwer darin auf. Nach dem Erkalten und schliesslich nach dem Abdestilliren des Alkohols schieden sich rubinrothe mikroskopische Nadeln aus. Sie zeigten die Reaktionen der Rufigallussäure; von concentrirter Schwefelsäure wurden sie mit carmoisinrother, von Kali mit prachtvoll indigoblauer Farbe aufgenommen. Etwas über 120^0 getrocknet, nahm der Körper eine gelblichbraune Farbe an. Die Analyse ergab Zahlen, welche mit den Werthen der Rufigallussäure stimmen. Hätte sich 1 Mol. Salicylsäure mit 1 Mol. Gallussäure unter Austritt von 2 Mol. Wasser vereinigt, so hätte man ein Tetraoxyanthrachinon nach der Gleichung: $(C_7H_6O_3 + C_7H_6O_5) - 2H_2O = C_{14}H_8O_6$ erhalten müssen [1]. Nach einer *vorläufigen* Mittheilung erhielt C. Seuberlich [2]) durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf ein Gemisch von Gallussäure und Benzoësäure einen Körper von der Zusammensetzung des Purpurins $C_{14}H_8O_5$, den er Anthragallol nennt. Durch Natriumamalgam wird das Anthragallol in einen Körper verwandelt, der sich vom Alizarin nicht unterscheiden lässt.

1) Ueber die Bedeutung der Rufigallussäure als Farbstoff vergl. Bolley-Kopp, Künstlich erzeugte Farbstoffe, Braunschweig 1874 p. 448.

2) C. Seuberlich, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 38.

Die Angaben von Fr. Versmann [1]) über die Grösse der heutigen Anthracenproduktion sind nach Dehaynin [2]) irrig und viel zu hoch. Nicht alle Theersorten geben Anthracen und der höchste Anthracengehalt geht nicht höher als 0,7 Proc. Rohanthracen, etwa 40 Proc. reines Anthracen enthaltend. Nimmt man nun an, dass

England . .	120,000	Tonnen
Frankreich .	40,000	„
Belgien . . .	15,000	„
Deutschland .	30,000	„
Andere Länder	20,000	„
	225,000	Tonnen

Theer produciren, so macht dies (bei einem Gehalte von 0,7 Proc. Anthracen) 1575 Tonnen Rohanthracen = 630 Tonnen reines Anthracen aus. (In einer Nachschrift sagt Dehaynin, dass vorstehende Angabe noch zu hoch sei. Die englischen Anthracene enthielten nur 28—30 Proc. reines Produkt, wodurch obige Zahl von 630 Tonnen auf 570 Tonnen reducirt würde.)

Der Jahresbericht der Handels- und Gewerbekammer in Barmen pro 1877 [3]) hebt hervor, dass die fallende Tendenz des künstlichen Alizarins auch im Jahre 1876 stetige Fortschritte gemacht hat. Im Januar mit $2^1/_2$ Mark pro Pfd. für 11procentige Waare beginnend, wich die Notirung im December auf 1 Mark 80 Pf. Obgleich die Preise der hauptsächlich verwendeten Rohmaterialien, Anthracen, Aetznatron und chromsaures Kali, ebenfalls bedeutend heruntergingen, war das Geschäft dennoch wenig lohnend und musste eins der grössten Etablissements des Wupperthals zur Liquidation übergehen, während ein anderes mit namhafter Unterbilanz seine Zahlungen einstellte. Nichtsdestoweniger ist der Industriezweig bei rationellem Betrieb unzweifelhaft lebensfähig und gelang es auch bis jetzt, der englischen Concurrenz trotz der mancherlei Vortheile, welche ihr zur Seite stehen, durch Lieferung besserer Qualität erfolgreich auf den deutschen und den auswärtigen Märkten zu begegnen. Quantitativ hat in Folge dessen die Produktion ebenfalls zugenommen; sie beträgt im Wupperthal gegenwärtig circa 16,000 Pfund pro Tag. Krapp und Garancine sind nunmehr fast gänzlich aus dem Consum verdrängt. Von den zur Herstellung des künstlichen Alizarins nöthigen Rohmaterialien war stets reichlicher Vorrath zu beschaffen; für Anthracen hat sich sogar eine Ueberproduktion herausgestellt und wird somit selbst bei fernerer Vergrösserung des Consums Mangel nicht eintreten. Der hohe Zoll, welcher für Aetznatron entrichtet wird, fügt der deutschen Alizarinfabrikation empfindlichen Schaden zu, während er die englische Concurrenz nicht nur in England selbst direkt begünstigt, sondern auch mittelbar eine Prämie für die

1) Jahresbericht 1876 p. 1023.

2) Dehaynin, Monit. scientif. 1877 Nr. 432 p. 1310.

3) Aus dem Jahresberichte der Gewerbe- und Handelskammer in Barmen 1877 durch Deutsche Industriezeit. 1877 p. 291.

Ausfuhr englischen Fabrikats nach Deutschland bildet. Die inländischen Fabriken haben die Herstellung des hochgradigen Aetznatron längst aufgegeben und muss letzteres daher von England bezogen werden. Die Alizarinfabriken des Wupperthals consumiren allein circa 200 Tons à 1000 Kilo monatlich und zahlen dafür an Zoll 12,000 Mark. Eine derartige Belastung wird auf die Dauer unerträglich sein.

In der *Société industrielle* zu Rouen besprach J. Dépierre[1]) die Frage, ob die Krappindustrie dem künstlichen Alizarin gegenüber ihre Existenz noch werde aufrecht erhalten können und beantwortete dieselbe weit weniger zuversichtlich, als dies noch vor 4 Jahren die Handelskammer zu Avignon, bekanntlich dem Hauptsitz des französischen Krappbaues, gethan hat. Es kommt hierbei zunächst sehr viel darauf an, ob man mit dem künstlichen Alizarin dieselben Nüancen erhalten kann, wie mit dem Krapp und Garancin. Dies ist allerdings thatsächlich zur Zeit noch nicht der Fall, es lassen sich mit dem Alizarin zwar Roth, Rosa, Lila etc. herstellen, aber nicht die Zwischennüancen, wie Granat, Marron etc. Diese letzteren können jedoch mit einem Gemisch von Purpurin und Alizarin dargestellt werden, und wenn auch das Purpurin trotz verschiedener Versuche, namentlich von Holliday in Huddersfield, leider noch kein Handelsartikel ist, so wird es doch in nicht ferner Zeit ein solcher werden, und die Aufgabe kann als gelöst betrachtet werden. Was die Echtheit der mit Alizarin hergestellten Farben anlangt, so ist dieselbe sehr gross, in einzelnen Fällen sogar grösser als bei den mit Krapp erzeugten. Der Werth des Alizarin steht jetzt fest, bei der Herstellung desselben ebensowohl wie bei dessen Verwendung sind zahlreiche Verbesserungen gemacht worden, seine Benutzung nimmt daher auch fortdauernd zu.

Die industrielle Wichtigkeit der künstlichen Theerfarbstoffe geht schon daraus hervor, dass nach amtlichen Angaben im Jahre 1875 an solchen producirt wurden

in Deutschland	für	30,5	Mill.	Mark
„ England	„	9,0	„	„
„ Frankreich	„	7,0	„	„
„ der Schweiz	„	7,0	„	„

im Ganzen also für rund 53 Mill. Mark, während im Jahre 1862, wo es noch kein künstliches Alizarin gab, an künstlichen Farbstoffen kaum für 15 Mill. Mark erzeugt worden. An der Zunahme hat das Alizarin ansehnlichen Antheil, denn im Jahre 1865 producirte Deutschland allein für 15 Mill. Mark Alizarin und es bestanden 16 Alizarinfabriken, von denen 12 auf Deutschland, 2 auf die Schweiz und je eine auf England und auf Frankreich kommen. Die Produktion kann auf 3500 Kilogrm.

1) Dépierre, Bullet. de la soc. industrielle de Mulhouse 1877 p. 176; Monit. scientif. 1877 Nr. 432 p. 1302 (im Auszuge, jedoch zum Theil mit Zahlenangaben, die niedriger sind als die von J. Dépierre in seiner letzten Mittheilung selbst gemachten, in Chemische Industrie 1878 I Nr. 1 p. 18; Deutsche Industriezeit. 1878 p. 14).

täglich oder 20,000 bis 22,000 Ctr. jährlich geschätzt werden und sie kann noch gesteigert werden, wenn es, wie sehr wahrscheinlich, dem Alizarin gelingt, den Krapp zu verdrängen. Die jährliche Krappproduktion in Europa kann jetzt auf circa 48 Mill. Kilogrm. geschätzt werden, was, nach 1 Proc. gerechnet, 9600 Ctr. Alizarin entsprechen würde; von der Gesammtproduktion fallen 20 bis 25 Mill. Kilogrm. auf Frankreich. Um diese Krappmenge zu ersetzen, müssten jährlich 96,000 Ctr. Alizarinpaste zu 10 Proc. fabricirt werden. Nimmt man an, dass reines Anthracen durchschnittlich 50 Proc. seines Gewichtes trocknes Alizarin geben kann, so würden zu obiger Menge Alizarin circa 20,000 Ctr. nöthig sein. Diese Menge entspricht der Destillation von mehr als 20 Mill. Ctr. Steinkohle; aber die Gasindustrie verbraucht in England allein über 40, in Frankreich über 14 Mill. Ctr. Steinkohle, sie wird also jedenfalls sogar noch mehr als den zu dieser bedeutenden Erweiterung nöthigen Bedarf liefern können. Im Jahre 1876 hat Deutschland allein fast 80,000 Ctr. 10procentiges Alizarin geliefert und es zeigt sich schon von einem Jahr zum andern eine bedeutende Zunahme der Produktion. Anderseits wurden vor 3 bis 4 Jahren noch grosse Mengen Krapp zu Extrakten verarbeitet, die jetzt unter dem Einflusse des Alizarin stark im Preise gesunken sind und an Verwendung verloren haben. Es ist nicht wohl zu erwarten, dass die Gunst, in der das Alizarin steht, mit der Zeit abnimmt, und wenn der Krappbau nicht sehr ernste Anstrengungen macht, so wird er im Kampf wohl unterliegen können. Im Mai 1877 kostete in Frankreich 10procentiges Alizarin im Durchschnitt 4 Mark pro Kilogrm. (auf den Preiscouranten von E. de Haën & Co. in List vor Hannover finden wir 10procentiges Alizarin noch im September 1876 zu 15 Mark und erst im December zu 4 Mark pro Kilogrm. notirt). Um concurrenzfähig zu sein, dürfte darnach Garancin höchstens 1 Frc. 60 pro Kilogrm. kosten. Dazu wäre Avignonkrapp im Preis von 12 bis 14 Mark pro Ctr. nöthig, während nach Angabe des Handelskammer-Mitgliedes Leenhardt in Avignon der Krappbau erst beim Preis von circa 40 Mark pro Ctr. befriedigend rentirt; es müssen daher sowohl beim Krappbau wie bei der Gewinnung des Garancin wesentliche Verbesserungen eingeführt werden, wenn das Naturprodukt mit dem Kunstprodukt soll concurriren können.

6. **Anhang zu den Theerfarben.** A. Grätzel[1]), dem wir die wichtige und ohne Zweifel auch folgenreiche Entdeckung eines blauen Farbstoffs aus dem Holztheer verdanken, ist nicht mit allen Ergebnissen der von C. Liebermann[2]) ausgeführten Untersuchung seines Farbstoffes einverstanden und äussert sich demgemäss in folgender Weise: „Es ist meine Meinung, dass Liebermann meinen neuen Farbstoff, den ich mit „Violaceïn“ bezeichnet habe, durch die Zersetzung der Blei-

---

1) Eingelaufen am 22. Mai 1877.
2) Vergl. Jahresbericht 1876 p. 1034.

verbindung mit Schwefelwasserstoff reducirt und einen andern Körper erhalten hat, den er mit Eupitton bezeichnet, der aber weder etwas mit Violaceïn, noch weniger aber mit dem Reichenbach'schen Pittacall, welches ich ebenfalls in kleineren Quantitäten dargestellt habe, gemein hat. Es geht dies schon aus dem Umstande hervor, dass eine Reduktion des Violaceïns hat stattfinden müssen, weil beim Erkalten des alkoholischen Filtrats sich krystallisirter Schwefel abgesetzt hat. Nach dem Verhalten dieser beiden Körper scheint mir Pittacall ein höheres Oxydations-Produkt des Violaceïn und letzteres wieder ein höheres Oxydations-Produkt des Eupitton zu sein. Das Violaceïn ist nicht krystallisirbar für sich zu erhalten, sondern schmilzt im Wasserbade. Es ist leichtlöslich in kohlensaurem und ätzendem Alkali, Ammoniak, Borax, Alkohol, löslich in Essigsäure, weniger leicht in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure. Aus den sauren Lösungen wird es durch Alkalien blau niedergeschlagen, besonders schön aus Essigsäure mit Ammoniak; aus Alkohol wird es durch Wasser theilweise niedergeschlagen; und aus der essigsauren Lösung durch essigsaures Bleioxyd. Die Barytverbindung ist in Alkohol und alkalischem Wasser unlöslich. Es ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Benzol. Durch öfteres Auflösen in Essigsäure und wieder Ausfällen mit Ammoniak wird theilweise Pittacall gebildet. Letzteres ist unlöslich in Alkalien und Alkohol; schwerlöslich in Säuren, und kann aus letzteren durch Alkohol ausgeschieden werden. Die Antheile Violaceïn, die noch im Pittacall enthalten sind, können durch kochenden Alkohol extrahirt werden, und scheint dieser Körper krystallinisch zu sein."

„Meine Färbemethode besteht darin, dass ich den Farbstoff in Alkohol auflöse und von dieser concentrirten Lösung in kaltes Wasser einrühre, und letzteres unter stetem Umrühren so lange erhitze bis der Alkohol verdampft ist, wobei jedoch oftmals ein Theil des Farbstoffs zusammenschmilzt, und sich an den Stoff hängt. Aus solcher Färbeflotte färbe ich Wolle und Seide zuerst, und ziehe dann solche nach dem Färben durch eine kochende Beize von basisch essigsaurem Bleioxyd, sowie endlich durch ein kochendes Seifenbad. Je stärker man die Flotte mit Farbstoff nimmt, je kürzere Zeit ist zum Färben erforderlich, und der Farbstoff in der nicht verbrauchten Flotte geht nicht verloren, sondern hält sich, und ich habe zu Versuchen oft dieselbe Flotte wohl 10mal und öfter gebraucht. Bei Leinen und auch wohl Baumwolle habe ich die Stoffe vorher gebeizt mit basisch essigsaurem Bleioxyd, dann durch die Färbeflotte gezogen, der ich etwas Borax zusetzte, und zuletzt in kochendem Seifenwasser gewaschen. Die alkoholische Lösung ist braun, und die gefärbten Stoffe kommen orange bis braun aus der Flotte, werden dann blau durch die Behandlung mit Beize oder einem Alkali. Wolle und Seide lassen sich auch gut aus essigsaurer, schwefelsaurer oder salzsaurer Lösung färben, und die Farbe ist luft- und lichtächt, wenn nachher durch Ammoniakwasser der Stoff gezogen wird, bis die

Säure neutralisirt ist; allein der Farbstoff ist zu schwer in Säuren löslich, und man bekommt nicht die satten Farben, wie aus alkoholischer Lösung. Der Farbstoff ist zwar ausserordentlich empfindlich gegen Säuren, allein die hergestellte Farbe kann durch geringe Menge Alkali sofort wieder erneuert werden; er wird also nicht durch Säuren zerstört, und widersteht der Javelle'schen Lauge fast besser wie Indig." (Der Verf. wird seine Arbeiten über die genannten, höchst interessanten Körper fortsetzen. d. Red.)

A. Weigel[1]) liess sich (Engl. Patent) einen Mercaptofarbstoff[2]) patentiren, der beim Erhitzen von wasserfreiem Natriumacetat mit Schwefel[3]) sich bildet.

γ) *Färberei und Zeugdruck.*

Zum Lösen von Indig (Darstellung einer Küpe, vergl. Seite 872) liess sich G. H. Underwood[4]) (in Manchester) folgendes Verfahren in England patentiren. Der Farbstoff wird mit Wasser, dem Aetzkali zugesetzt worden, verrieben, der teigigen Masse fügt man Phosphor, entweder als amorphes Pulver, oder in Schwefelkohlenstoff gelöst, zu und verwendet dasselbe so zum Färben und Drucken von Zeugen. In der nachfolgenden Behandlung mit Dampf wird der Indigo reducirt und in den darauffolgenden Processen zur bekannten indigoblauen Farbe oxydirt. Jeannolle[5]) liess sich (in Frankreich) ein Verfahren zum Blaufärben von Gespinnstfasern patentiren, in welchem der Indig durch ein Anilinsalz ersetzt ist. Das Ganze kommt darauf hinaus, dass man in Gegenwart der Gespinnstfaser salzsaures Anilin durch ein Gemisch von Kaliumdichromat und Schwefelsäure oxydirt. J. Auchonvolz[6]) (in Glasgow) liess sich für C. Bouhon in Ensival bei Verviers) in England ein Patent auf die Wiedergewinnung von Indig aus Gespinnsten und Geweben geben, welches darin besteht, dass man die betreffenden Stoffe und Gespinnste mit einer Lösung von Soda imprägnirt und dann durch Salzsäure zieht. Die sich entwickelnde Kohlensäure führt den Indig an die Oberfläche, wo derselbe abgeschöpft wird. Jos. Hausner[7]) (in Wien) bringt schätzbare Notizen über das Grünfärben der

---

1) A. Weigel, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 904.

2) Vergl. Jahresbericht 1874 p. 888 und 890.

3) Gleichlautend mit E. Kopp's Beobachtung, Jahresbericht 1874 p. 890 (siehe die *Anmerkung* sub 3).

4) G. H. Underwood, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 1169; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 278.

5) Jeannolle, Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVIII Nr. 6 et 7 p. 333.

6) J. Auchonvolz, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 722.

7) Jos. Hausner, Dingl. Journ. CCXXIII p. 107.

Schafwolle und Tuche mittels Pikrinsäure. A. Müntz[1] zeigt, dass die vegetabilischen Gewebe eben so wie die Thierfaser Gerbstoff aufzunehmen vermögen und zwar fixiren sie um so mehr Tannin, als sie reicher an Stickstoff sind.

Wartensleben[2]) bringt eine ausführliche Beschreibung der Türkischrothfärberei. P. Lhonoré und Co.[3]) in Havre bringen von F. Storck erfundene Türkischrothmordants in den Handel, welche nach M. Reimann in der Anwendung die besten Resultate geben. Die Zusammensetzung dieser Beize ist nicht bekannt. George Jarmain[4]) hielt in London sechs Vorträge über die Wollfärberei, welche im *Monit. scientif.* reproducirt sind.

H. Köchlin[5]) bringt nachstehende vorläufige Notiz über das Färben mit Galleïn und Cöruleïn. Baeyer hat das Galleïn durch Erhitzen von Pyrogallussäure mit Phtalsäureanhydrid erhalten. Wird dieses Phtaleïn der Pyrogallussäure mit Schwefelsäure heiss behandelt, so entsteht das Cöruleïn. Beide Farbstoffe, das Galleïn und das Cöruleïn, werden im Grossen von Durand und Huguenin dargestellt und hat Köchlin über deren Verwendung in der Färberei und Druckerei Versuche angestellt. Galleïn gibt sowohl auf dem Wege des Druckes als der Färberei einander ähnliche Rosa- und Violettöne, welche der Seife sehr gut widerstehen. Chrom liefert bedeutend dunklere Nüancen. Bleioxyd gibt mit Galleïn ein hübsches Grau. Cöruleïn färbt Thonerde- und Eisenmordant olivengrün, als erstes Beispiel eines Farbstoffes, welcher direkt grün färbt. Die Nüancen halten sich sehr gut gegen Seife und Licht. Der Farbstoff ist sehr wenig löslich in Wasser; setzt man dem Farbbad ebenso viel Natriumbisulfit vom specifischen Gewichte 1,3937 zu, als man Farbstoff in Verwendung genommen hat, so geht derselbe vollkommen in Lösung. — Auch für die Dampffarben muss das Cöruleïn in Natriumbisulfit gelöst sein, doch ist es bis jetzt noch nicht gelungen, mit Thonerdemordant dunklere Cöruleïndampffarben herzustellen[6]). Mit essigsaurem Chromoxyd erhält man ein sehr solides Dampfolive. F. Rhem und F. Lamy[7]) veröffentlichen ihre Versuche Naphtylamingrau und -braun nach Art des Anilinschwarz auf Baumwolle zu entwickeln. (Das Naphtylaminviolet hat sich bekanntlich nach den im Grossen ausgeführten Versuchen von

1) A. Müntz, Compt. rend. LXXXIV p. 955; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 1172; Chem. Centralbl. 1877 p. 422.

2) Wartensleben, Muster-Zeit. 1877 Nr. 5 p. 34; 7 p. 49; 11 p. 81; 13 p. 97; 15 p. 113.

3) Reimann's Färber-Zeit. 1877 Nr. 14 p. 107; 15 p. 116; 29 p. 228.

4) George Jarmain, Monit. scientif. 1877 Nr. 421 p. 7; 422 p. 135; 423 p. 297.

5) H. Köchlin, Bullet. de la soc. ind. de Rouen 1876 p. 586; Dingl. Journ. CCXXIV p. 463.

6) Vergl. Jahresbericht 1871 p. 784 und 792.

7) F. Rhem und F. Lamy, Bullet. de la soc. ind. de Rouen 1876 p. 29; Dingl. Journ. CCXXIV p. 325.

A. Kielmeyer[1]) und A. Scheurer[2]) auf Baumwolle nicht bewährt. d. Red.)

Catechubraun erzeugt man nach einer der Redaktion[3]) zugegangenen Notiz gegenwärtig in England mit Hülfe eines Catechubades und Chlorvanadium oder Ammonvanadat.

Unter dem Namen direktes Schwarz bringt die Firma Wattine-Delespiere[4]) in Lille einen schwarzen Teig in den Handel, der durch Fällen einer Blauholzabkochung mit Salzburger Vitriol bereitet werden soll. Der Teig wird beim Färben in Oxalsäure gelöst und dient sodann zum Schwarzfärben von Wolle. Die Wolle wird ungefähr 2 Stunden lang in der siedenden Flüssigkeit hantirt. Zuletzt wird mit Soda neutralisirt. (Mit diesem Schwarz scheint das Arloninschwarz[5]) identisch zu sein. d. Red.)

Jul. Erfurt[6]) bringt eine Anzahl von Vorschriften zur Fabrikation schwarzer Papiere.

H. Malherbe[7]) liess sich in Frankreich eine Art der Erzeugung von Anilinschwarz patentiren, welches dem Nachgrünen nicht ausgesetzt ist. Das Wesentliche des Verfahrens ist die Anwendung einer Verbindung des Anilins mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure. Die Baumwolle wird damit imprägnirt, dann ausgewunden und hierauf in eine warme Lösung von 3 Proc. Bichromat getaucht. Nach dem Erkalten passirt man die Baumwolle durch eine warme, aber verdünntere Lösung von Bichromat; aus letzterem Bade geht die Baumwolle vollkommen schwarzgefärbt hervor.

G. Witz[8]) hat seine Arbeiten über das Vanadanilinschwarz[9]) fortgesetzt. Guyard's Versuche, für die Anilinschwarzfärberei der Baumwolle das Vanadiumchlorür zu verwenden, haben zu dem Resultat geführt, dass die Farbflotte auf 1000 Theile salzsaures Anilin 1 Theil jenes Vanadsalzes zu enthalten habe. Es gab ferner Gouillon an, das Farbbad verlange für ein sicheres Resultat als geringsten Zusatz 5 Milligrm. Vanadsalz für 1 Liter Färbeflüssigkeit, und die von ihm gebrauchte Gesammtmenge des Vanadsalzes betrug den 20,000sten Theil des verwendeten Anilinsalzes. Witz hat nun diese Färbeversuche wiederholt und im Allgemeinen bestätigt gefunden; nur gelangte er zu

1) Jahresbericht 1870 p. 595.
2) Jahresbericht 1870 p. 598.
3) Eingelaufen den 3. Juli 1877.
4) Dingl. Journ. CCXXVI p. 560.
5) Dingl. Journ. CCXXVI p. 647.
6) Jul. Erfurt, Papierzeit. 1877 p. 328; Dingl. Journ. CCXXVI p. 434.
7) H. Malherbe, Monit. de la Teinture 1877 p. 49; Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVIII Nr. 2 p. 91.
8) G. Witz, Bullet. de la soc. ind. de Mulhouse 1876 p. 425; Bullet. de la soc. ind. de Rouen 1877 p. 159; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 1107; Muster-Zeit. 1877 Nr. 39 p. 170; Dingl. Journ. CCXXIV p. 639; Industrie-Blätter 1877 Nr. 36 p. 321.
9) Jahresbericht 1876 p. 1038.

dem Resultat, dass dieses Verhältniss für das Vanadsalz immer noch zu hoch gegriffen sei. Die Beobachtung, dass der Process der Anilinschwarzbildung ganz unmerklich und ruhig beginnt und proportional der allmählichen Concentration der Flotte, sowie dem wachsenden, wenn auch noch so geringen Vanadgehalt derselben sich beschleunigt, hat ihn veranlasst, das neue Verfahren auf den Baumwolldruck auszudehnen. Eine Reihe von Versuchen hatte zunächst den Zweck, die geringste erforderliche Menge von Vanad für eine Anilinschwarzdruckfarbe zu bestimmen, und es zeigte sich, dass das Verhältniss von 1 Theil Vanad auf 135,000, ja sogar auf 270,000 Theile salzsaures Anilin im Stande ist, in wenigen Tagen bei einer Temperatur von 25° ein brauchbares Anilinschwarz zu erzeugen, und dass je grösser der Vanadgehalt in der Druckfarbe ist, desto schneller die Oxydation vor sich geht. Die Versuche im Kleinen veranlassten Witz bald, dieselben im Grossen zu wiederholen und nach einiger Zeit das Schwefelkupfer ganz zu verlassen. Das Recept, nach welchem er nun im Grossen arbeitete, enthält auf 1 Liter Farbe 80 Grm. salzsaures Anilin (entsprechend 55 Grm. Anilinöl) und 1,30 Milligrm. Vanad, d. i. genau der 61,700ste Theil des Anilinsalzes, oder der 42,500ste des darin enthaltenen Anilinöls, oder, da 1 Liter Farbe 1100 Grm. wiegt, der 850,000ste Theil des Gesammtgewichtes der Druckfarbe. Trotz dieser fast homöopathischen Vanaddosis wird das Anilinschwarz auf der Baumwolle dennoch in 2 bis 3 Tagen fertig, wenn die beiden Thermometer des Hygrometers in der Hänge 20° und 25° zeigen. Nach den früheren Vorschriften kommen auf 1 Kilo Anilinöl 550 Grm. Schwefelkupfer, entsprechend 100 Grm. metallischem Kupfer, zum Preis von 44 Pf.; diesen stehen jetzt gegenüber 0,055 Grm. vanadsaures Ammoniak (entsprechend 0,024 Vanadmetall, mithin 4200mal weniger als Kupfermetall), welche sich beim gegenwärtigen Preis von 80 Pf. für 1 Grm. dieses Vanadsalzes auf 4 Pf., somit auf den 11ten Theil der Ausgabe für das Schwefelkupfer berechnen. Zur Zeit der allerersten Versuche mit Vanadanilinschwarz, da die Vanadverbindungen noch 3 mal so hoch im Preis standen als das Gold, betrug die Ersparniss gegenüber dem Schwefelkupfer schon 50 Proc.

Betreffend die Auswahl der zu Gebot stehenden Vanadsalze, so hat sich der Verf. zunächst der Chlorverbindung bedient. Dieselbe stellt im wasserfreien Zustande eine dunkelrothe, rauchende Flüssigkeit vor, welche sehr begierig Wasser aufnimmt und höchstens 29 Proc. Vanad (3,45 Grm. entsprechen also 1 Grm. Metall) enthält. — Das vanadsaure Ammoniak enthält 43,6 Proc. Vanad (2,3 Grm. entsprechen 1 Grm. Metall). — Das zweifach vanadsaure Ammoniak kommt in schönen, orangefarbigen, an der Luft unveränderlichen Krystallen vor und dürfte deshalb, weil leichter rein zu erhalten, besondere Beachtung verdienen. Uebrigens hat es sich gezeigt, dass unreine (womit verunreinigte? Red.) Vanadverbindungen sogar noch wirksamer sind als die reinen. Das saure Ammoniaksalz enthält 9 Proc. Vanad oder 2,04 Grm. Salz entsprechen 1 Grm. Metall. — Die alkalischen Vanadverbindungen sind im Allge-

meinen schwer löslich in Wasser; will man sie verwenden, so müssen sie zuvor mit verdünnter Salzsäure behandelt und durch reducirende Substanzen in eine niedrige Chlorverbindung übergeführt werden. Z. B. für 3 Theile basisches Salz werden 12 bis 15 Theile Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,1691, mit ihrem gleichen Volum Wasser verdünnt, genommen; hernach wird mit einer Mischung von 2 Theilen Wasser und 1 Theil Glycerin (spec. Gew. 1,239) reducirt und schliesslich die klare blaue Lösung mit Wasser so gestellt, dass 1 Liter derselben 10 Grm. Vanadmetall entspricht. Merkwürdig ist die Beobachtung, welche Witz bei concentrirteren Druckfarben gemacht hat. Je grösser der Anilingehalt der letzteren ist, desto geringer braucht der Vanadzusatz zu sein. Nimmt man statt 80 Grm. Anilinsalz deren 90 Grm., so können am Vanad ungefähr 25 Proc. abgebrochen werden; würde man dasselbe entsprechend dem Anilinsalz um den 8. Theil vermehren, so würde vielmehr der Vanadgehalt der mit Stärke verdickten Druckfarbe zu gross ausfallen und es wäre eine Zersetzung der letzteren zu befürchten. Das Verhältniss von Vanad zu Anilinsalz berechnet sich in diesem Fall auf 1 : 93,000, zu Anilinöl auf 1 : 64,000, und die Ausgaben für Vanad und Schwefelkupfer verhalten sich nunmehr wie 1 : 16,5. Lässt man aber den Anilingehalt der Druckfarbe constant, so hat man es je nach der Menge Vanadsalz, die man zufügen will, bis zu einem gewissen Grade in der Hand, die Entwicklung des Schwarz auf der Baumwolle beliebig zu verlangsamen oder zu beschleunigen. Wenn beispielsweise der Zusatz von 3 Cubikcentim. einer vorräthig gehaltenen Vanadsalzlösung zu 20 Liter Farbe genügt, um das Schwarz in der Hänge bei 25° in 1 Tag fertig entwickelt zu erhalten, so bedingt der Zusatz von 2,5 Cubikcentim. ein Verhängen von 2 Tagen und der Zusatz von 2 Cubikcentim. ein solches von 3 Tagen. Lässt man ferner den Anilin- und den Vanadgehalt der Farbe constant, erhöht jedoch die Temperatur in der Hänge, so kann man auch auf diese Weise die Zeitdauer des Verhängens nach Belieben abkürzen. Selbstverständlich wird das Vanadsalz erst nach dem Auskochen und vollständigem Erkalten der Druckfarbe beim letzten Passiren durch das Sieb zugegeben. Trotz der minimalen Menge desselben hat Witz doch, auch nachdem er längst das Vanadanilinschwarz im Grossen eingeführt, nie eine ungleiche Vertheilung des Vanadsalzes in der Farbe oder, dadurch bedingt, eine stellenweise ungleiche Entwicklung des Schwarz auf der Baumwolle beobachtet. Betreffs der Verdickungsmittel, so sind, wie beim Schwarz mit Schwefelkupfer, Dextrin, Gummi und dunkelgebrannte Stärke als solche zu vermeiden. Während jedoch bei Anwendung von Schwefelkupfer die genannten Verdickungsmittel ein absolut unbrauchbares Resultat liefern, so kann man dieselben, wenn es der Druck gewisser Muster geradezu verlangt, immerhin für das Vanadanilinschwarz verwenden, und damit, vorausgesetzt, dass man den Vanadgehalt ungefähr verzwanzigfacht, innerhalb 3 Tagen ein brauchbares Schwarz erzielen.

Das Schwefelkupfer diente in der alten Vorschrift zugleich als

Blendung für den Drucker. Für das neue Schwarz bedarf es einer eigenen Blendfarbe. Witz verwendet hierfür das Methylviolet, ungefähr 0,3 Grm. auf 1 Liter Druckfarbe, und erreicht damit zugleich den Vortheil, sich von dem Grad der sauren Reaktion des angewendeten Anilinsalzes Rechenschaft geben zu können. Ist ein Ueberschuss von Säure vorhanden (in gewöhnlichem Anilinsalz 1 bis 3 Proc.), so wird die Druckfarbe durch das Methylviolet blau geblendet sein; um nun die Farbe haltbarer und für die Rakeln weniger gefährlich zu machen, so hat man nur vorsichtig mit Anilinöl oder Ammoniak zu neutralisiren, bis die Blendung schön rothviolet ist. Der Zusatz von Ammoniak vermehrt den ohnedies in der Druckfarbe vorhandenen Gehalt an Salmiak. Dieser hat sich übrigens, so wichtig er für die alte Vorschrift des Anilinschwarz erscheinen mochte, für das Vanadschwarz als überflüssig erwiesen, insbesondere wenn in der Hänge der richtige Feuchtigkeitsgrad eingehalten wird. Für die Combination von Anilinschwarz mit Bleiorange kann diese Entbehrlichkeit des Salmiaks beim Drucken nur von Vortheil sein. Das Vanadanilinschwarz lässt sich überhaupt für alle bisher in Anilinschwarz ausgeführten Artikel mit Vortheil benutzen; namentlich erträgt es nach vorhergegangenem Oxydiren die Operation des Dämpfens, liefert ein schönes sattes Schwarz, ohne besondere Neigung zum Nachgrünen, gibt einen reinen, sauberen Druck, greift das Gewebe, die Rakeln und Walzen nicht an, hält sich lange in der Farbküche, lässt sich leicht und sicher in der Fabrikation handhaben und kommt dabei nicht unwesentlich billiger zu stehen als ein Anilinschwarz mit Schwefelkupfer.

Zur Verhinderung des Nachgrünens von Anilinschwarz[1]) haben Gebr. Köchlin in Mülhausen i. E., oder vielmehr ihr Chemiker P. Jeanmaire[2]), ein Verfahren gefunden, über welches sie im Mülhausener Gewerbeverein u. A. Folgendes mittheilten. Das Anilinschwarz nimmt unter der Einwirkung saurer Reduktionsmittel, wie schweflige Säure oder Schwefelwasserstoff, eine grünliche Färbung an, die hauptsächlich von der mehr oder weniger vollständigen Umwandlung in Emeraldin herrührt; das letztere ist im alkalischen Zustand dunkelblau, wird aber durch die geringste Spur Säure grün. Es existirt nun ein noch höher oxydirtes Produkt als das Anilinschwarz, welches durch alkalische oder saure Reduktionsmittel nicht mehr in Emeraldin umgewandelt wird und welches man auf folgende Weise erhält. Das wie gewöhnlich gedruckte und fixirte Anilinschwarz wird in einem Bottich bei einer Temperatur von über 75° C. einer sauren Oxydation unterworfen, worauf die Stücke geseift oder einfach gewaschen werden. Als Oxydationsmittel, welche die besten Resultate

1) Jahresbericht 1875 p. 988; 1876 p. 1039.

2) P. Jeanmaire, Bullet. de la soc. industrielle de Mulhouse 1876 p. 494; 1877 p. 47; Dingl. Journ. CCXXIV p. 448; Deutsche Industriezeit. 1876 p. 145.

ergeben, sind anzuführen die Eisenoxydsalze, die Chromsäure und gewisse leicht zersetzliche chlorsaure Salze, wie die chlorsaure Thonerde etc. Die Lösung des Eisenoxydsalzes stellt man her, indem man Eisenoxydsalz mit dem gleichen oder anderthalbfachen Gewicht Schwefelsäure von 66° B. versetzt, um das Fixiren des Eisenoxydes auf dem Stoffe zu verhindern. Von der Lösung werden 1 bis 2 Grm. pro Liter oder 1 bis 2 Liter auf ein Bad für 6 bis 8 Stücke verwendet, die Stücke bleiben 1/2 bis 1 Stunde in dem 80° C. warmen Bad. Da die Eisenoxydsalze im Handel weniger verbreitet sind als die Eisenoxydulsalze, so kann man die Lösung auch dadurch herstellen, dass man zu einer Lösung von 20 Kilogrm. Eisenvitriol in 60 bis 70 Liter Wasser 5 Kilogrm. doppeltchromsaures Kali und 15 bis 18 Liter Schwefelsäure von 60° B. zusetzt. Die angegebene Wassermenge muss verwendet werden wegen der Erhitzung der Flüssigkeit durch die Schwefelsäure und der geringen Löslichkeit des sauren schwefelsauren Eisenoxyd. Von der Lösung verwendet man für ein Bad 4 bis 8 Liter. Für schwarze und orange Artikel verwendet man 300 bis 400 Grm. Chromsäure auf ein Bad für 6 bis 8 Stück oder 300 bis 400 Grm. doppeltchromsaures Salz und 1/4 Liter Schwefelsäure. Für schwarze und echtblaue Artikel muss in der Flüssigkeit ein geringer Ueberschuss des Eisenoxydsalzes bleiben, da die Chromsäure das Blau zerstören würde; in der obigen Vorschrift ist daher für diesen Fall 4 Kilogrm. doppeltchromsaures Kali anstatt 5 Kilogrm. zu setzen. Es wird bemerkt, dass auch C. F. Brandt im Mülhausener Gewerbeverein kürzlich noch ein anderes Verfahren zur Verhinderung des Nachgrünens von Anilinschwarz angegeben hat; das Verfahren eignet sich allerdings nur für einfarbig Anilinschwarz, doch sind gerade derartige Artikel dem Nachgrünen am meisten unterworfen. Brandt färbt nämlich die mit Anilinschwarz bedruckten Stoffe in einer ganz schwachen Anilinvioletlösung nach und gibt dann, um das Weiss zu reinigen, ein Chlorbad, hierauf wohl auch noch ein Seifenbad. Dass das Violet wirklich von dem Anilinschwarz aufgenommen worden ist, zeigt sich daran, dass es auch einem sehr starken Chloren widersteht. Wird ein so behandelter Stoff zehn Minuten lang in eine Lösung von schwefliger Säure gelegt, so tritt kein Nachgrünen ein, während gewöhnliches Anilinschwarz unmittelbar nach dem Eintauchen einen grünen Ton annimmt. — Zur Verhütung des Nachgrünens werden nach Gebr. Köchlin[1]) die Anilinschwarze sauren, reducirenden Agentien ausgesetzt, wie z. B. der schwefligen Säure, dem Schwefelwasserstoffe (gelöst oder gasförmig), so nehmen sie eine grünliche Färbung an, die hauptsächlich von der mehr oder weniger vollständigen Umbildung in Emeraldin herrührt; letztere, im alkalischen Zustande blau, wird durch die kleinsten Mengen Säure grün. Es existirt nun eine höher oxydirte Substanz als das

1) Gebr. Köchlin, Monit. scientif. 1877 Nr. 421 p. 82, 83; Industrie-Blätter 1877 Nr. 25 p. 226; Chem. Centralbl. 1877 p. 254; Muster-Zeit. 1877 Nr. 26 p. 57.

Anilinschwarz, die durch die reducirenden Alkalien oder Säuren nicht in Emeraldin umgewandelt wird und die man auf folgende Weise gewinnt. Das gedruckte und fixirte Anilinschwarz wird wie gewöhnlich entwickelt, dann aber in einer Küpe der Oxydation einer Säure bei einer Temperatur über 75° C. ausgesetzt. Schliesslich hat man die Stücke nur zu seifen oder einfach auszuwaschen. Von den Oxydationsmitteln, welche die besten Resultate liefern, führen wir an: Eisenoxyd, Chromsäure, einige leicht zersetzbare Chlorate, wie das Aluminiumchlorat etc. Als Eisenlösung benutzt man eine Oxydlösung, der man die 1- bis $^1/_2$fache Gewichtsmenge 66gräd. Schwefelsäure hinzufügt, um zu verhindern, dass sich das Oxyd auf das Gewebe niederschlägt. Am besten verfährt man so, dass man davon 1—2 Grm. auf's Liter nimmt und 1—2 Liter auf eine Küpe rechnet, in der man 6—7 Stück während einer halben bis einer Stunde bei 80° C. verarbeitet. Da die Eisenoxydsalze im Handel weniger verbreitet sind als die Oxydulsalze, so wird man die Lösung auf folgende Weise bereiten: 20 Kilogrm. Eisenvitriol werden aufgelöst in 60—70 Liter Wasser und dann 5 Kilogrm. doppeltchromsaures Kali und 15—19 Liter 66gräd. Schwefelsäure hinzugefügt. Die oben angegebene Wassermenge ist nöthig, da sich die Flüssigkeit durch die Schwefelsäure erhitzt und das schwefelsaure Eisenoxyd weniger leicht löslich ist. Von dieser Flüssigkeit nimmt man dann 4—8 Liter und verfährt wie oben. Für das Schwarz und Orange bedient man sich der Chromsäure, im Verhältniss von 3—400 Grm. auf eine Küpe und 6—8 Stück (3—400 Grm. des doppeltchromsauren Salzes und $^1/_4$ Liter Schwefelsäure), indem man sonst wie beim Eisen verfährt. Für dauerhaftes Schwarz und Solidblaugenre muss ein kleiner Ueberschuss von Eisenoxydulsalz in der Lösung bleiben (Chromsäure würde das Blau zerstören). Für oben angegebenes Verhältniss hat man also dann statt 5 Kilogrm. nur 4 Kilogrm. doppeltchromsaures Kali zu nehmen. — C. F. Brandt[1]) gibt folgendes Mittel gegen das Nachgrünen an[2]). Er färbt die mit Anilinschwarz bedruckte und für den Appret fertig gerichtete Waare in einer ganz schwachen Anilinvioletlösung nach, gibt dann, um das eingefärbte Weiss zu reinigen, ein Chlor-, unter Umständen auch ein Seifenbad und hierauf den Appret. Das Anilinschwarz hat bei dieser Operation wirklich Anilinviolet aufgenommen, denn es erträgt ein sehr starkes Chloren, namentlich aber wird es nicht mehr grün. Wird eine so behandelte Waare 10 Minuten lang in eine Lösung von schwefliger Säure gelegt, so ist kein Grünwerden zu bemerken, während gewöhnliches Anilinschwarz unmittelbar nach dem Eintauchen in diese Flüssigkeit einen grünen Ton annimmt. Das Verfahren ist freilich nur für einfärbiges Anilinschwarz zu verwenden;

1) C. F. Brandt, Bullet. de la soc. ind. de Mulhouse 1876 p. 441; Dingl. Journ. CCXXIII p. 331; Industrie-Blätter 1876 Nr. 21 p. 190; Chem. Centralbl. 1877 p. 286.

2) Vergl. Brandt's frühere Notiz über das Nachgrünen, Jahresbericht 1875 p. 988.

doch ist es gerade dieser Artikel, welcher von dem Uebelstande des Nachgrünens zumeist heimgesucht wird. — Ueber das Nachgrünen des Anilinschwarz bringt auch F. Lamy[1]) einen Bericht.

Glanzmann[2]) und Hommey[3]) bringen Notizen über Collin's lösliches Anilinschwarz.

Ueber die Anwendbarkeit der Vanadinpräparate (namentlich des Ammonvanadates) in der Schwarzfärberei (z. B. zur Erzeugung von Holzschwarz) macht R. v. Wagner[4]) Mittheilungen.

Ueber das Eosin als Ersatz der Cochenille bringt C. A. Martius[5]) (in Berlin) folgende Mittheilung. Kurz nach seiner Entdeckung wurde das Eosin von den Färbern versuchsweise benutzt, aber es hatte noch zu viel Aehnlichkeit mit dem Tone des Fuchsins und war zu theuer (1400 Mark pro Kilogrm.), um weitere Verwendung zu gestatten. Inzwischen wurde aber die Methode zur Fabrikation des Farbstoffes, besonders unter der Anleitung von H. Caro in Ludwigshafen, vervollständigt und gegenwärtig beschäftigt sich schon eine Reihe anderer Anilinfabriken mit Erfolg mit der Bereitung des Eosins, welches augenblicklich zu einem Preis in den Handel kommt, der dem anderer ähnlicher Farbstoffe ziemlich gleich steht, d. h. zu 40 bis 50 Mark pro Kilogramm. Dieser niedrige Preis und andererseits die steigenden Cochenillepreise waren Veranlassung, dass man im vergangenen Jahre anfing, das Eosin als Ersatz für Cochenille zu verwenden, indem man es gemeinschaftlich mit anderen gelben Stoffen ausfärbte; für solche gelben Nüancirungen des Eosins eignen sich alle die gelben Farbstoffe, die ähnlich wie das Eosin sich aus saurer Lösung ausfärben lassen. Alle diese Farbstoffe wurden mit mehr oder weniger Erfolg mit Eosin gemischt angewendet und die Mischungen kamen unter den verschiedensten Namen wie Kaiserroth, Neuroth etc. in den Handel; diese Farben sind dadurch ausgezeichnet, dass sie sich sehr einfach und bequem unter Zusatz von etwas Alaun oder Weinstein auf Wolle färben lassen, und dass die Wolle nicht, wie beim Färben mit Cochenille, zuerst mit Zinn gebeizt werden muss, was bekanntlich der Wolle unter allen Umständen schädlich ist, besonders beim Färben noch nicht gesponnener Wolle. Wenn es auch lange gedauert hat, bis sich die Färber mit der neuen Farbe befreunden konnten, so scheint sie doch jetzt allgemein Eingang zu finden; auch in Berlin verwenden bereits einige grössere Wollfärbereien den Farbstoff regelmässig. Was nun die Echtheit der Gemische betrifft, so ist dieselbe in der That viel grösser als bei den meisten anderen künstlichen Farbstoffen. Es werden diese Scharlachfarben in der Shawls- und Tücherfabrikation in Berlin ziemlich häufig

1) F. Lamy, Bullet. de la soc. ind. de Rouen 1877 p. 112.
2) Glanzmann, Bullet. de la soc. ind. de Rouen 1877 p. 137.
3) Hommey, Bullet. de la soc. ind. de Rouen 1877 p. 142.
4) Vergl. Seite 439.
5) Aus den Sitzungsberichten der Verhandlungen zur Beförderung des Gewerbfleisses 1877; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 465.

angewendet und zeichnen sich dieselben durch verschiedene gute Eigenschaften vor der Cochenille aus, ganz abgesehen davon, dass nicht mit metallischer Beize gebeizt werden muss. Erstens lässt sich die Farbe sehr leicht nur mit etwas Alaun oder Weinstein auf der Wolle fixiren, dann zieht die Wolle den Farbstoff sehr langsam an und wird also um so gleichförmiger gefärbt; weiter ist die Farbe auch ziemlich lichtbeständig, mindestens in gleichem Maasse wie die der schlechteren Cochenillesorten; sie hat auch die Eigenschaft, in sauren Lösungen nicht wie die Cochenille blau zu werden, sondern behält in schwach saurer Lösung die rothe Farbe bei. Ausserdem ist sie im Gegensatz zu den meisten anderen Anilinfarbstoffen walkecht. Das hängt natürlich davon ab, welche gelben Farbstoffe man anwendet; das Eosin an sich ist fast vollkommen walkecht. — Zu den Angaben bemerkte Adolf Frank, dass die mit Eosin hergestellten Farben nach Angabe von Martius sehr beständig in Säuren seien, das dies aber nicht von alkalischen Lösungen gelte; das Haupthinderniss für weiteste Anwendung der Eosin-Verbindungen beruhe darauf, dass die so gefärbten Stoffe in Seifenlösung schlecht stehen und das Feuer und den Glanz verlieren. Eine Hauptschwierigkeit liege auch darin, die beiden Farben neben einander zu fixiren. Die Darstellung des Eosins zeige nämlich im Produkt noch Nüancen; *es komme da sehr auf die Qualität des verwendeten Broms an.* Bestimmte Handelsmarken geben ein reineres Eosin, ein weniger bräunendes, und andere wieder ein sehr stark bräunendes und schmutzig roth färbendes Eosin. — Martius entgegnete darauf, dass die Eosinfarbe so walkecht sei, wie man es überhaupt nur verlangen könne; die damit hergestellten Stoffe halten vollkommen eine Walke aus, wie man sie einer so feinen Wolle nur zumuthen kann. —

M. Reimann[1]) hebt hervor, dass das Chrysoïdin (vergl. S. 884) kein so schönes Orange liefere wie Aurantia, auch zu Mischungen mit Fuchsin sich weniger eigne wie Chrysanilin (Phosphin). Auch sei das Färben mit Chrysoïdin theurer als mit Aurantia. —

Die Vorschriften für den Druck von Cochenilleroth auf Wolle erhalten meist Cochenilleabkochung, Oxalsäure, Kleesalz, ein Verdickungsmittel und Zinnlösung; letztere bleibt weg, wenn man statt des Cochenilleabsuds den violetgefärbten Zinnoxydul- oder den rothgefärbten Zinnoxyd-Cochenillelack verwendet. Weinstein, welcher in der Wollfärberei so beliebt ist, wird beim Drucken des Cochenilleroths vorsichtig vermieden, da sein Zusatz eine Trübung und Verunreinigung des gedämpften und gewaschenen Roths bewirkt. Dass die Farbe stark sauer gehalten sein muss, ist eine ausgemachte Sache, und je saurer man die Druckfarbe hält, desto gelbstichiger fällt das Roth auf der Wolle aus — eine Reaktion, welcher alles Roth in der ganzen Färberei und Druckerei unterworfen ist; sie zeigt sich beim unechten

1) Reimann's Färber-Zeit. 1877 Nr. 15 p. 115.

Corallinroth, wenn man es mit Essigsäure, und beim echten Krapproth, wenn man es mit verdünnter warmer Schwefelsäure oder Zinnsolution behandelt. Die saure Reaktion verliert sich wieder durch Behandlung der gefärbten oder bedruckten Stoffe mit schwach alkalischen Flüssigkeiten oder mit Seifenbädern oder auch durch längeres Hängen in kalkhaltigem Flusswasser, wodurch meist das frühere blaustichige Roth regenerirt wird. Es gehört hierher auch die Farbenveränderung einer concentrirten Fuchsinlösung, welche letztere beim Erwärmen mit starken Säuren in die Lösung von gelbgefärbtem dreisäurigem Rosanilin übergeht, durch Zusatz von überschüssigem Wasser jedoch wieder in das rothgefärbte einfachsaure Rosanilinsalz sich zurückverwandelt. Wird in gleicher Weise die Lösung eines Cochenillelacks in Oxalsäure und Wasser von der Concentration, wie die Druckfarbe sie vorschreibt, erhitzt, so wird die Flüssigkeit zuerst roth, dann gelbroth, und durch Zusatz von Wasser kann jetzt das reine Roth wieder hergestellt werden; wird aber das Kochen längere Zeit, z. B. 1 Stunde lang fortgesetzt, so bräunt sich die Flüssigkeit zusehens und beim Verdünnen mit Wasser behält dieselbe ihren gelbrothen Stich; das reine klare Roth der ursprünglichen Lösung wird nicht wieder hergestellt. Hierin sucht nun Kielmeyer[1]) den Grund, warum es nicht gelingt, durch Bedrucken und Dämpfen der Wolle ein ebenso feuriges Cochenilleroth zu erhalten, wie der Stückfärber ein solches hervorbringt, abgesehen davon, dass letzterem die Möglichkeit gegeben ist, durch Auffärben sein Roth beliebig zu erhöhen und zu nüanciren. Wenn auch kochend gefärbt wird, so ist doch immer die Temperatur des Dampfes im Dampfkasten eine höhere, als die des kochenden Farbbades, hauptsächlich aber ist die Concentration einer Druckfarbe, und erst wenn dieselbe auf dem Gewebe vertrocknet ist, gegenüber einer Cochenilleflotte eine unverhältnismässig starke, so dass alle Bedingungen gegeben sind, die nüancirende Wirkung der Säure in der Druckfarbe constant zu verstärken.

Um diesen schädlichen Einfluss der Säuren beim Dämpfen einigermaassen zu compensiren, hat Kielmeyer mit Vortheil einen Zusatz von essigsaurem Natron zur Farbe gegeben. Das essigsaure Natron verhält sich in der kalten, sauren Farbe, wenn es nicht im Ueberschuss zugefügt ist, als neutrales Salz; erst im Dämpfkasten wirkt es wie ein Alkali, indem es seine Essigsäure verliert, einen grossen Theil der Oxalsäure in der Druckfarbe neutralisirt und unschädlich macht. Das Resultat war sogleich bei den ersten Versuchen ein überraschendes. Das Roth ohne essigsaures Natron hat nach dem Waschen zwar ein dunkleres Aussehen; in Wirklichkeit aber ist es nicht dunkler, sondern trüber, brauner, düsterer als das Roth mit Zusatz von essigsaurem Natron, welches mit seinem reinen warmen Feuer viel freundlicher und satter in die Augen sticht. Es ist hierbei gleichgiltig, ob man mit

1) Kielmeyer, Dingl. Journ. CCXXIV p. 96; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 197; Bullet. de la soc. chim. XXVIII Nr. 8 et 9 p. 421.

Cochenilleabsud sammt seinem Leimgehalt, oder mit dem von letzterm befreiten Cochenillelack arbeitet; am deutlichsten aber zeigt sich der Unterschied, wenn man Cochenilleabsud verwendet, den man zuvor durch Aufkochen mit Tannin gereinigt hat (auf 1 Liter Absud vom specifischen Gewicht 1,0583 oder auf etwa 240 Grm. Cochenille 50 Grm. Tannin) indem die Farbe ohne essigsaures Natron ein hartes Gelbroth, diejenige mit Zusatz von essigsaurem Natron ein warmes Roth-Roth liefert. Will man einem Roth einen gelben Ton ertheilen, so soll dies durch genügende Zugabe eines natürlichen reinen gelben Pigmentes, nicht durch Viriren, Alteriren und damit verbundenes Verunreinigen des rothen Farbstoffes mittels Säure geschehen. Nachdem Kielmeyer durch eine Reihe von Versuchen die nöthige und die zulässige Menge des Zusatzes von essigsaurem Natron bestimmt, hat er sich schliesslich für folgende Vorschrift des Druckroths im Grossen entschieden:

14	Kilogrm.	Gummi werden mit
15	Liter	Wasser angerührt und mit
17,5	Kilogrm.	Cochenillelack und
2,25	„	Füstellack so lange auf 60° erwärmt, bis der Gummi gelöst ist, dann
1	„	Oxalsäure und
1,75	„	Sauerkleesalz hinzugefügt, gelöst und wenn ganz kalt
2,25	„	essigsaures Natron eingerührt.

Nach dem Drucken wird getrocknet und bei gelinder Wärme 1 bis 2 Tage verhängt, wo schon eine theilweise Zerlegung des essigsauren Natrons vor sich geht, hernach mindestens 1 Stunde bei schwachem Druck und mit viel Feuchtigkeit gedämpft, gut abgetrocknet, im Fluss gewaschen und getrocknet. Das erhaltene Roth ist in der Nüance vollkommen sicher und kommt einem in der Flotte gefärbten Scharlach möglichst nahe; ganz wird das letztere durch Druckfarben nie erreicht werden, weil immer die von der Darstellung herrührenden Verunreinigungen des Lacks und die färbenden Substanzen auch der reinsten Gummisorten ihren schädigenden Einfluss auf die Nüance des Wollroths bis zu einem gewissen Grade ausüben werden. — Ebenso vortheilhaft hat sich der Zusatz von essigsaurem Natron auch bei Füstelgelb und Füstelorange erwiesen. Nimmt man auf 1 Liter der in Dextrin verdickten Füstellackfarbe 35 Grm. Oxalsäure und 50 Grm. essigsaures Natron, so ist das nach dem Dämpfen resultirende Gelb oder Orange viel reiner, als wenn man den Zusatz des letztern unterlässt. Dasselbe gilt in noch höherem Maasse von den verschiedenen hellen Chamois-, Fleisch- und Lachsnüancen, welche, mit einer Mischung von Cochenille- und Füstellack hergestellt, durch geeigneten Zusatz von essigsaurem Natron bedeutend an Klarheit und Zuverlässigkeit des Tones gewinnen. Das essigsaure Natron erweist sich auch beim Limadampfroth auf Baumwolle vortheilhaft. Noch überraschender tritt jedoch die Wirkung dieses Salzes zu Tag beim Fuchsinroth auf Baumwolle, welches mittelst arsenigsaurer Thonerde fixirt ist, sowohl wenn man sich die arsenigsaure Thonerde in der Farbe selbst bildet, als wenn man mit sogenanntem

käuflichem Roseïncarmin (concentrirte Fuchsinlösung mit essigsaurer Thonerde und arsenigsaurem Natron vermischt) arbeitet. Gibt man im letztern Fall zu der bekannten Knosp'schen Vorschrift noch 70 Grm. essigsaures Natron pro Liter fertiger Druckfarbe, so dient dieser Zusatz zur theilweisen Neutralisation der Schwefelsäure, welche der zu der Farbe reichlich zugefügte Mordant immer noch enthält, und welche offenbar ohne diesen Zusatz auf den Fuchsinfarbstoff während des Dämpfens nüancirend einwirkt. Das trübe, harte Roth nach der ursprünglichen Vorschrift wird, ohne sonstige Abänderung, nur durch Hinzufügen des essigsauren Natrons in ein wirkliches lebhaftes Fuchsinroth übergeführt, das noch dazu weniger Neigung zum Abflecken hat als das erstere —

L. Stamm[1]) veröffentlicht seine Arbeiten über die Verwendung des Nitroalizarins zu Dampffarben. Zunächst beabsichtigte er eine dem Alizarinroth entsprechende Dampffarbe herzustellen, welche nach dem Seifen auf geöltem Stoff fast einem Bleiorange gleichkommt. Die Druckfarbe verlangt einen Zusatz von Essigsäure. Die Intensität der Farbe wächst durch zweckmässige Anwendung von Thonerdemordants. Mit folgenden zwei Vorschriften hat der Verf. die besten Resultate erzielt:

	(α)	(β)
Nitroalizarin (15 Proc.) . .	1,0 Liter	1,0 Liter
Essigsäure	0,5 „	0,5 „
Calciumacetat (1,14 spec. G.)	0,1 „	0,15 „
Aluminacetat (1,115 „)	0,25 „	0,25 „

Setzt man dazu 150—200 Grm. Ferridcyankalium, so resultirt ein seifenechtes Braun. Die doppelte Menge Ferridcyankalium nähert das Braun einem Schwarz, welches jedoch in der Seife zu einem Braun abgeschwächt wird. Mit holzsaurem Eisen als Mordant gibt das Nitroalizarin nur ein trübes, schmutziges Violet, das zwar durch Zusatz von essigsaurem Kalk mehr in Grau spielt, aber immer noch eine matte, unbrauchbare Nüance vorstellt. Mit 0,5 bis 0,6 Liter essigsaurem Chromoxyd vom specifischen Gewicht 1,0740 auf 1 Liter Nitroalizarin erhält man ein Granatroth, welches durch beliebigen Zusatz von rothem blausaurem Kali in ein beliebig nüancirtes Braun übergeführt werden kann. Besonders hervorzuheben ist die grosse Echtheit der mit Nitroalizarin gewonnenen Farben nicht blos gegenüber der Seife, sondern auch gegenüber dem Chlor. Ein fertiger Probefleck, 10 bis 12 Stunden in eine basische Chlorkalklösung vom specifischen Gewicht 1,0431 eingelegt, wird dadurch kaum verändert. Nur wenn die Chlorkalklösung gleichzeitig mit Säure versetzt wird, wirkt dieselbe zerstörend auf das Alizarinorange ein. Diese grosse Solidität, verbunden mit der Schönheit

1) L. Stamm, Bullet. de la soc. ind. de Mulhouse 1877 p. 22; Dingl. Journ. CCXXIV p. 643; Reimann's Färber-Zeit. 1877 Nr. 37 p. 298; Industrie-Blätter 1877 Nr. 36 p. 322; Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVIII Nr. 2 p. 91.

und Lebhaftigkeit des Alizarinorange, dürfte nach Stamm's Meinung dem Nitroalizarin sicheren Eingang in die Druckfabriken verschaffen.—

M. Reimann[1]) stellte eine Reihe von Versuchen an über die Rolle der Schwefelmilch in der Färberei. Bekanntlich zeigte der Verf.[2]) schon vor längerer Zeit, dass die Fähigkeit poröser Körper, Farbstoffe anzuziehen, für die Färberei von Wichtigkeit ist, sobald der poröse Körper nur eine weisse, resp. helle Farbe hat. Er zeigte, dass gefällte Kieselsäure, in einem Faserstoffe niedergeschlagen, welcher substantive Farbstoffe, beispielsweise Anilinfarben, nicht anzuziehen vermag, dieselben sofort zur Aufnahme dieser Pigmente befähigt. Gerade die Kieselsäure hat seitdem in der Baumwollenfärberei zur Fixirung substantiver Farbstoffe (Anilinfarben) praktische Anwendung gefunden. Selbst geätztes Glas, ja sogar mattgeschliffene Glasplatten sind, wie ich damals nachwies, im Stande, substantive Farbstoffe, als deren Typus Anilinfarben gelten können, anzuziehen und dauernd festzuhalten. Die Verwendung des Anilingrüns in der Wollenfärberei stiess bekanntlich auf Schwierigkeiten, weil der beispiellos lösliche Farbstoff sich auf der Wolle ohne Weiteres nicht fixirt; ganz abweichend von allen andern Anilinfarbstoffen, welche mit Begierde von der Wollenfaser aufgenommen werden. Man half sich zuerst damit, den grünen Farbstoff durch Zusatz von Alkalien in der Flotte in feinster Form niederzuschlagen, resp. in einen Zustand zu versetzen, in welchem er sich leicht niederschlägt und von der Wollfaser aufgenommen wird, um dann die schmutzig grün gefärbte Wolle für die Avivage durch ein säurehaltiges Bad passiren zu lassen. Diese Methode hatte indessen den Uebelstand, dass bei der Säurepassage viel Farbstoff abgezogen wurde, auch das Nüanciren bei Anwendung des alkalischen Bades sehr schwer ist.

Durch einen Zufall fand man, dass Wolle, wenn sie in etwa 80° C. warmer Lösung von thioschwefelsaurem Natron, versetzt mit dem entsprechenden Quantum Salzsäure, einige Zeit behandelt wurde, den grünen Anilinfarbstoff mit Leichtigkeit aufnahm. Dadurch waren alle Schwierigkeiten gehoben. Es wurde bisher nicht festgestellt, welchem Umstande die eigenthümliche beizende Wirkung der mit Salzsäure versetzten Lösung von thioschwefelsaurem Natron zuzuschreiben sei. Allerdings liegt die Vermuthung nahe, der präcipitirte Schwefel, die Schwefelmilch, spiele hier dieselbe Rolle des porösen Körpers bei der Wolle, welche Verf. für die Kieselsäure bei anderen Farbstoffen nachwies. Wirklich hatte man vor Bekanntwerden der oben beschriebenen Methode auch Wolle mit Kieselsäure präparirt, um so zur Aufnahme von Anilingrün zu befähigen. Die Vermuthung lag also nahe, die Schwefelmilch

---

1) M. Reimann, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 1958; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 505; Chem. Centralbl. 1878 p. 54; Chemic. News 1877 XXXVI Nr. 941 p. 254.

2) Vergl. Jahresbericht 1870 p. 630; 1874 p. 868.

wirke wie die Kieselsäure, d. h. wie ein poröser Körper. Indessen fehlte immer noch der direkte Nachweis, dass die Schwefelmilch dieselbe Rolle übernehme. Verf. hat, um den direkten Beweis dafür zu führen, eine Reihe kleiner Wollensträhnen, nachdem sie durch Waschen nach der in der Färberei üblichen Manier vorbereitet waren, eine halbe Stunde erhitzt in einer 70° C. warmen Auflösung von 1 Grm. thioschwefelsaurem Natron in 1 Liter Wasser versetzt mit 1 Grm. Salzsäure. Die zuerst trübe Flüssigkeit wird nach dem Einführen der Wolle immer klarer und enthält schliesslich so wenig präcipitirten Schwefel, dass sie nur noch leise opalisirt. Dies ist schon ein Beweis für die Anziehung des präcipitirten Schwefels durch die Wolle. Nach dem Trocknen zeigt die Wolle dem entsprechend eine entschieden gelbliche Färbung, welche beim Vergleich der behandelten mit frischer Wolle sofort ins Auge springt. Von drei Strähnen der getrockneten Wolle legte Verf. die eine einige Stunden in Schwefelkohlenstoff ein. Darauf stellte er ein Bad aus Anilingrün in der in der Färberei sonst üblichen Weise her. In dieses Bad brachte er die mit Schwefelkohlenstoff behandelte, abgedrückte und völlig getrocknete Wolle, zugleich aber eine zweite Strähne, der mit Schwefelmilch, aber nicht mit Schwefelkohlenstoff behandelten Wolle und schliesslich eine dritte Strähne, welche nur gewaschen, aber nicht angesotten war. Beim Ausfärben dieser drei Strähnen in einem und demselben Bade blieb 3 fast ungefärbt, 1 und 2 dagegen färbten sich in gleicher Nüance. Damit ist festgestellt, dass der Schwefelkohlenstoff von dem auf der Wolle vorhandenen Schwefel nichts abzuziehen vermag, und wirklich ist es bekannt, dass der präcipitirte Schwefel unlöslich in Schwefelkohlenstoff ist. Es wurde nun eine vierte Strähne mit Schwefelmilch behandelter Wolle mit verdünnter Natronlauge gekocht. Die Wolle wurde dabei gelblich und rauh, wie es beim Kochen von Wolle mit ätzenden Alkalien stets geschieht. Die Strähne 4 wurde zusammen mit einer fünften Strähne, welche nur mit Schwefelmilch angesotten war, in einem Anilingrünbade gefärbt. Dabei färbte sich zuerst 4 gar nicht, 5 aber nahm sofort die Farbe an. Bei Zusatz von mehr Farbstoff aber nahm 4 beinahe eben soviel Farbstoff auf, als 5. Dies ist nicht auffällig. Verf. erwähnte oben, Anilingrün gehe in alkalischer Lösung ohne Weiteres auf unpräparirte Wolle auf. Die Spur Aetznatron, welche auch nach dem Waschen in der Wollfaser zurückgeblieben war, reichte aus, das Bad ein wenig alkalisch zu machen und damit eine Fixirung des Grüns wenn auch in schmutziger Nüance, zu bewirken. Um der Wolle auch noch diese Spur Alkali zu nehmen, wurde eine sechste Strähne Wolle zuerst mit Schwefelmilch ausgesotten, gespült, mit Natronlauge gekocht, wieder gespült und schliesslich mit ganz verdünnter Salzsäure behandelt. Die gelbliche Wolle nahm sofort die ursprüngliche weisse Farbe an, und es war die Entwickelung einer Spur Schwefelwasserstoff bemerkbar. Die Strähne wurde dann gewaschen und mit einer andern siebenten Strähne, welche nur mit Schwefelmilch ausgesotten war, in einem Bade aus Anilingrün ausgefärbt. Dabei färbte

sich 7 sofort und gut grün, 6 nahm gar keinen Farbstoff an, erschien indessen, als dem Bade ein Ueberschuss von Anilingrünlösung zugesetzt wurde, ebenfalls grün. Darüber fliessendes Wasser nahm indessen diese Scheinfärbung vollkommen fort und hinterliess die fast rein weisse Strähne. Es ist zu bemerken, dass sich 7 in dem letzten Bade ein wenig schwerer färbte, als es unter gewöhnlichen Umständen zu geschehen pflegt. Verf. schreibt dies der geringen Spur Salzsäure zu, welche die Strähne 6, obgleich gewaschen, dennoch mit in das Bad hineinbrachte.

Vorstehendes zeigt, dass Wolle, mit Schwefelmilch angesotten, das Anilingrün annimmt, nachdem der präcipitirte Schwefel aber wieder entfernt ist, zur Aufnahme von Anilingrün unfähig wird. Es ist mithin die Wolle offenbar durch den Niederschlag des Schwefels für die Aufnahme von Anilingrün vorbereitet. Dass der Schwefel in Form des präcipitirten Schwefels oder der Schwefelmilch auftritt, ist dadurch erwiesen, dass Schwefelkohlenstoff bei seiner Einwirkung auf die gebeizte Wolle das Verhalten derselben zu Anilingrünlösung in keiner Weise zu modificiren im Stande ist. Neuerdings wird auch das Eosin und dessen Derivate mit Schwefelmilch auf Wolle fixirt. Verf. wird auch hier festzustellen suchen, ob die Rolle der Schwefelmilch dieselbe ist wie bei Anilingrün, ebenso beabsichtigt er die Möglichkeit einer Benutzung der Schwefelmilch zur Beizung von Baumwolle und anderen für gewisse substantive Farbstoffe unempfänglichen Faserstoffen einer genaueren Untersuchung zu unterwerfen. —

Storck und de Coninck[1]) erhalten Chromgelb auf Baumwolle mittelst Chromchlorat. Eine grüne Lösung von Chromchlorat (erhalten durch Zersetzen von Chromalaun mit Bariumchlorat) wird im concentrirten Zustande erwärmt orangeroth und enthält endlich Chromsäure. Geht die Einwirkung der Wärme bei Gegenwart von Bleiacetat vor sich, so entsteht ein Niederschlag von Bleichromat. Kattun in die Lösung getaucht nimmt beim Dämpfen eine intensive chromgelbe Färbung an, die dem Waschen widersteht. Auch beim Zeugdruck ist das Verfahren, obgleich hierbei Schwierigkeiten auftreten, anwendbar. Ueber die im Vorstehenden erörterte Reaktion sind weitere Notizen erschienen, so von Balanche[2]), welcher mittheilt, dass das mit Albumin auf Baumwolle befestigte Chromgrün durch Liegen in Chlorkalklösung verschwindet, indem der grösste Theil des Chromoxydes in Chromsäure übergeht. Uebrigens hat W. Stein[3]) mittelst Chlorkalk das Chromoxyd von anderen grünen Farben zu unterscheiden gelehrt, auch hat Bohlig[4]) die nämliche Reaktion (mittelst Kalium-

---

1) Storck und de Coninck, Bullet. de la soc. ind. de Rouen 1877 p. 43; Monit. de la Teinture 1877 p. 30; Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVIII Nr. 2 p. 92; Dingl. Journ. CCXXV p. 294.
2) Balanche, Bullet. de la soc. ind. de Rouen 1876 p. 419.
3) Vergl. Jahresbericht 1870 p. 637.
4) Vergl. Jahresbericht 1871 p. 357.

permanganat) benutzt, um das Chromgrün des Handels auf maassanalytischem Wege zu bestimmen. Dépierre und Tatarinoff[1]) haben endlich das oben erwähnte Verfahren der Anwendung des Chromchlorates im Zeugdruck praktisch zu verwerthen gesucht[2]).

Literatur über Färberei und Zeugdruck.

1) Théodore Schneider, Rapport sur l'Exposition des toiles peintes et imprimées et de produits chimiques, redigé au nom d'une Commission Spéciale. Mulhouse 1877.

2) Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse. Mulhouse 1877.

3) Bulletin de la Société industrielle de Rouen. Rouen 1877.

4) M. Reimann's Färber-Zeitung. Organ für Färberei, Druckerei, Bleicherei, Appretur etc. Organ des „Allgem. Färber- und Fachgenossen-Vereins" zu Berlin. *Achter* Jahrgang. (Französische Ausgabe: *Journal de Teinture de Mr. Reimann.*) Berlin 1877.

5) Muster-Zeitung für Färberei, Bleicherei, Druckerei, Appretur und Farbenfabrikation. Techn. Leiter: F. Springmühl. Leipzig 1877. Gustav Weigel.

6) The Textile Colourist, a Monthly Journal of Bleaching, Printing, Dyeing and Finishing Textile Fabrics. Edited by C. O'Neill. Vol. III. Manchester 1877. Palmer and Howe.

7) Werner Schmid, Die Seidenfärberei, eine gedrängte Darstellung und Erläuterung des Wissenswerthesten. Zürich 1878. Cäsar Schmidt.

8) The sizing of cotton goods and the causes and prevention of mildew by W. Thomson. Manchester 1877. Palmer & Howe.

9) Jahresbericht über das 42. Geschäftsjahr des Gewerbevereins. St. Gallen 1876.

Diesem Jahrgange des Gewerbevereins St. Gallen ist ein Bericht der Herren A. Homberger und C. Böchler über die Elsässische Textil-Industrieausstellung in Mülhausen 1876 beigefügt, der eine ziemliche Anzahl bemerkenswerther Notizen über die Färberei und Druckerei des Elsass enthält.

---

1) Dépierre und Tatarinoff, Bullet. de la soc. ind. de Rouen 1877 p. 47; Dingl. Journ. CCXXV p. 297.

2) Chromoxyd wird ferner mit Leichtigkeit zu Chromsäure oxydirt durch Erwärmen mit Kalilösung und Ferridcyankalium oder Zusatz von Bromwasser. R. Wr.

Preisfragen.

Die *Société industrielle de Rouen* hat eine grosse Anzahl Preise ausgeschrieben, die sich auf Färberei und Zeugdruck beziehen. Die Reflectanten haben ihre Concurrenzschriften bis spätestens den 1. October 1877 an den Präsidenten der Gesellschaft einzusenden. Die Details der Preisfragen findet man im Bulletin der genannten Gesellschaft und in den Berichten der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 498—503.

Tinte.

Bekanntlich werden die besten Sorten der Copirtinte[1]) in der Art bereitet, dass man eine Lösung von Blauholzextrakt (etwa 10° B.) oder einen Blauholzabsud mit einigen Procenten Alaun versetzt und dieser Brühe zur Erzielung besserer Copirbarkeit neben Zucker Glycerin oder Kochsalz zusetzt. Solche Tinten haben eine violette Nüance, schreiben violet und dunkeln auf dem Papier allmälig nach. Die abgenommenen Copien sind anfangs sehr blass und nehmen erst allmälig eine dunklere Färbung an. Neuestens nun kommt, wie Gintl[2]) erwähnt, unter dem Namen „Pariser Copirtinte“ eine Tinte in den Handel, welche sich von der gewöhnlichen Copirtinte dadurch unterscheidet, dass sie flüssig mehr oder weniger gelbroth erscheint, am Papier jedoch sehr rasch sich bläut und direkte deutlich blauschwarze Copien liefert, zudem aber sich lange flüssig erhält, nicht so wie die gewöhnlichen violetten Copirtinten rasch dick und satzig wird und leicht und vollkommen copirt. Versuche, diese Tinte herzustellen, führten zu folgendem Resultat. Eine 10° B. starke Lösung von Blauholzextrakt wird mit 1 Proc. Alaun und sodann mit so viel Kalkwasser versetzt, dass ein bleibender Niederschlag sich bildet. Diese Masse wird sodann mit einigen Tropfen einer schwachen Chlorkalklösung versetzt und zwar so viel, dass eben eine deutlich blauschwarze Färbung des Breies erzielt wird, sodann wird tropfenweise so viel verdünnter Salzsäure zugesetzt, bis eben eine deutlich rothe Lösung entstanden ist. Diese Lösung wird nun leicht gummirt und mit 0,5 Proc. Glycerin versetzt. Das so gewonnene Präparat hat alle Eigenschaften der Pariser Copirtinte. Offenbar ist die geringe Menge von Chlorcalcium, die sich bei dieser Procedur bildet, der Copirfähigkeit der Tinte sehr förderlich, während der jedenfalls nur äusserst geringe Ueberschuss von freier Salzsäure das Flüssigbleiben der Tinte bedingt, indem er die Blauholz-Thonerde und Kalklacke in Lösung hält, beim Eintrocknen der Schriftzüge aber allmälig entweicht oder durch die Spuren von Alkalien in der Papiermasse neutralisirt wird und somit den blauschwarzen Farblack zur Abscheidung kommen lässt. Jedenfalls hat man sich vor einem grössern Ueberschuss an Salzsäure ebenso wohl zu hüten wie vor der Anwendung von zu viel der Chlorkalklösung. —

1) Vergl. Jahresbericht 1875 p. 1007.
2) Gintl, Techn. Blätter 1877 Nr. 45; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 187; Chem. Centralbl. 1877 p. 464.

Zur Anfertigung einer leicht aus der Feder fliessenden intensiv schwarzen Schreibtinte braucht man nach R. Böttger[1]) nur eine ganz kleine Menge Nigrosin (Anilinschwarz) mit etwas Wasser zu überschütten, resp. anzurühren. Nigrosin wird gegenwärtig auch vielfach zum Schwärzen von Schuhleder verwendet. Die Erzeugung von Vanadintinte besprach R. v. Wagner[2]).

Ueber waschechtes Stempelschwarz bringt E. Jacobsen[3]) folgende Notizen. Das Zeichnen der Wäsche, bei dem in neuerer Zeit durch die Massenfabrikation fertiger Wäsche, insbesondere der Kragen und Manschetten, leichte und nicht zeitraubende Manipulationen erforderlich geworden sind, wird gegenwärtig wohl nur zum allergeringsten Theil noch mittelst Silbernitrattinten vorgenommen. Seitdem der Verf.[4]) im Jahr 1867 vorschlug, für diesen Zweck die Bildung von Anilinschwarz auf der Faser, wie beim Zeugdruck, durch Oxydation von Anilinsalz zu benutzen, haben sich solche aus zwei kurz vor dem Gebrauch zu mischenden Flüssigkeiten bestehenden Tinten fast überall eingeführt. Der Vorwurf, dass durch solche Tinten, die gewöhnlich mit Schablone aufgetragen werden, die Zeugfaser zerstört werde, ist darauf zurückzuführen, dass dergleichen Tinten entweder eine falsche Zusammensetzung besitzen oder beim Mischen der beiden Lösungen falsch verfahren wird und ein Ueberschuss von Kupfersalz zur Anwendung gelangt. Endlich darf auch nicht die gezeichnete Stelle erhitzt (heiss geplättet) werden, weil sonst die Faser unter allen Umständen durch Chloraustritt brüchig wird. Bisher war es nicht möglich, beide das Anilinschwarz auf der Faser erzeugende Flüssigkeiten in eine zu vereinigen, ohne dass die Zersetzung innerhalb der Lösung vorging, auch fehlte es, abgesehen hiervon, solcher aus Anilinsalz, Kupfersalz und Kaliumchlorat bestehenden Tinte an der nöthigen öligen Consistenz, die beim Stempeln erforderlich ist. Unter dem Namen Carbolin wird nun seit Kurzem in Jacobsen's Fabrik (Berlin, Chausseestrasse 39) ein waschechtes Stempelschwarz (Anilinschwarz) dargestellt, welches die gerügten Mängel nicht besitzt. Es stellt eine ölige Flüssigkeit vor, die sich nicht zersetzt, reine Stempelabdrücke gibt, die Metallstempel nicht angreift, mit der man auch mit der Feder schreiben und die Kupferschablone benutzen kann. —

Papierfabrikation.

Von dem Ingenieur der (unter Philipp Dessauer's Leitung stehenden) Cellulosenfabrik in Aschaffenburg, E. Kirchner[5]) ging

1) R. Böttger, Deutsche Industriezeit. 1877 p. 249.
2) Vergl. Seite 439.
3) E. Jacobsen, Industrie-Blätter 1877 Nr. 1 p. 12; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 97.
4) Jahresbericht 1868 p. 603.
5) Nach C. Hofmann's Papier-Zeitung 1877 Nr. 26 p. 410.

der Redaktion (am 30. Juni 1877) ein Aufsatz über die Cellulose[1]) und deren Verarbeitung zu Papier zu, welchen wir, da er aus einer deutschen Muster-Cellulosenpapierfabrik stammt, im ausführlichen Auszuge mittheilen.

In seiner bisherigen Praxis ist es dem Verf. nur möglich gewesen, bei dem Kiefernholz Erfahrungen zu sammeln, doch lasse sich jedenfalls Aehnliches auch über die anderen Coniferen sagen, die bei Cellulosebereitung wegen ihrer langen elastischen und zähen Fasern immer das Hauptmaterial bilden werden. Einige Laubhölzer geben zwar einen sehr schönen weichen weissen Stoff, dieser ist aber wegen Kürze der Faser nur als guter Füllstoff zu betrachten. Die Wahl des Holzes ist nach des Verf.'s Erfahrungen und Versuchen von grösster Wichtigkeit, da hiervon die Quantität und Qualität des erzeugten Stoffes per Kochung wesentlich abhängt. Den schönsten langfaserigen Stoff liefert das Stammsplintholz alter Waldbestände; speziell an der Stelle, wo die dicke rauhe Borke des Stammes in die dünne glatte Borke übergeht, finden sich die längsten Fasern vor. In Durchschnittszahlen aus der Praxis stellt sich die Ausgiebigkeit des Stammholzes etwa 80jähriger Bestände (100jähriger) zu deren Wipfel und Astholz oder der Stämmchen junger Bestände wie 8 (9) zu 6. Es müsse allerdings zugegeben werden, dass bei Verarbeitung alter Hölzer unter Umständen für die Kochung und Bleichung Geringes mehr an Chemikalien aufgewendet werden muss, doch sei das unbedeutend. Es gibt auch ein Mittel, den Mehraufwand an Chemikalien zu vermeiden, indem man einfach die Zeitdauer der Einwirkung der Laugen unter festgesetzter hoher Temperatur (10 Atmosphären) entsprechend verlängert. Um in Zahlen die Wichtigkeit der Holzwahlfrage darzuthun, fügt der Verf. ferner hinzu, dass von starkem Stammholz nur 7 Raummeter Holz, von schwachen Prügeln dagegen 14 Raummeter Holz gekauft und bezahlt werden müssen, um einem Kocher mit 12 Cubikmeter Spanraum zu füllen. Nimmt man nun an, dass das starke Holz per Raummeter doppelt so viel kostet, als das schwache Prügelholz, was selten der Fall sein dürfte, so wird der Werth einer Kochung, wenn Stammholz 800 Kilo Stoff, Prügelholz 600 Kilo ergibt, bei einem Preis von 45 Mark per 100 Kilo lufttrockener ungebleichter Stoff im ersteren Falle 360 Mark, im letzteren Fall 270 Mark betragen. Wenn sich also die Gesammtselbstkosten für eine Fabrik auf Mark 250 per Koch stellen, so erzielt man bei Verarbeitung von starkem Holz einen Nutzen von Mark 110 per Koch, hingegen mit schwachem Holz nur ca. 20 Mark.

Bei der Wahl der zu verwendenden *Soda* spricht die Form der wiedergewonnenen Soda mit. Diese muss in besonderen grossen Kausti-

1) Zur Berichtigung incorrekter Angaben in der Literatur über den Urheber des Cellulosepapieres die Notiz, dass Tessié du Motay (aus Metz) der Erste war, der den „chemischen Holzstoff“ unter dem Namen Cellulose in die Technik einführte.

cirungs-Einrichtungen unter allen Umständen in kaustische Lauge umgewandelt werden, und da etwa 80 Proc. des ganzen in Umlauf zu bringenden Natrons in Form schwarzer 50 Proc. (engl.) Soda bei guten Einrichtungen wiedergewonnen wird, so sind immer nur 20 Proc. Ersatz an frischer Soda zu nehmen. Man hat nun die Frage zu beantworten, ist es vortheilhafter, diese 20 Proc. in Form von Aetznatron oder von calcinirter Soda zuzufügen. Rechnen wir auf die zu einer Kochung nöthige Lauge 400 Kilo trocknes Aetznatron oder 800 Kilo 50 Proc. Soda, so muss man, da bei Kausticirung der 50 Proc. schwarzen Soda sowie der 50 Proc. frischen calcinirten oder Ammoniaksoda etwa 5 Proc. im Kalk bleiben, im Ganzen 840 Kilo Soda kausticiren, d. h. 672 Kilo schwarze und 168 Kilo frische 5procentige. Diese frische Soda zu Mark 20 die 100 Kilo berechnet, kostet Mark 33. 60, die Kalk- und Kausticirungskosten für diese 168 Kilo Soda betragen etwa Mark 3. 50, so dass die Verwendung calcinirter oder Ammoniaksoda per Kochung kostet Mark 37. 10. Bei Verwendung trocknen Aetznatrons fällt der Verlust durch Kalk fort, also auf 50procentig umgerechnet sind 160 Kilo oder 114,3 englische Soda von 70 Proc. auf die Kochung als Ersatz für die 20 Proc. Verlust zu berechnen. Das ergibt bei Mark 40 per 100 Kilo 70procentiger englischer Soda einen Preis von Mark 45. 70, ungerechnet der bedeutenden Verluste, die häufig bei defekter Verpackung der kaustischen Soda entstehen.

Man kann also per Kochung um Mark 8. 60 billiger arbeiten mit calcinirter Soda oder Ammoniaksoda im Gegensatz zur kaustischen, was bei der Calculation schon sehr ins Gewicht fällt.

Was den Kalk betrifft, so ist reinster Kalk ohne Beimengung von Thon und Magnesia vorzuziehen. Seine physikalische Beschaffenheit scheint indessen auf das Klären (Absetzen des Schlammes nach dem Kochen) Einfluss zu haben. Reine weisse Marmorkalke, die chemisch ganz ausgezeichnet günstig zusammengesetzt sind, zeigten sich bei der Klärung so schwierig und störten die Filtrirung der Laugen so, dass Verf. gezwungen war, auf chemisch unreine Kalke zeitweise zurückzugehen. Die gelben Rüdersdorfer Kalke (bei Berlin) leisten in Bezug auf Kausticirung und Klärung das Beste, was Verf. bis jetzt kennen gelernt hat.

Hat man, wie wohl noch die meisten Cellulosefabriken, für jeden Kocher und jeden Ofen eine besondere Feuerung, so braucht man zur Erzeugung einer langen stark heizenden Flamme gute *Kohlen*, um vortheilhaft und forcirt zu arbeiten. Damit indessen der Kohlenverbrauch ermässigt und auch vortheilhaft geringere Kohlen verbrannt werden können, empfiehlt es sich, grosse Gasregeneratoren einzurichten.

Man sortirt die Hölzer in:

1. starke Stammhölzer,
2. schwächere Zweig-, Wipfel- und Junghölzer

und hält diese zwei Sorten während des ganzen Fabrikationsganges streng gesondert, da verschiedene Stoffe daraus resultiren. Die Reinigung

des Holzes hat für die Erzeugung eines reinen schönen Stoffes mit grösster Sorgsamkeit zu geschehen. Es ist nicht genügend, Rinde und Bast zu beseitigen, sondern die Astwirbel sind auszuschneiden, vereinzelte Aeste auszubohren, schmutzige Endflächen zu entfernen und das so zum Schneiden vorgerichtete Holz an einem staubfreien reinen Ort aufzubewahren. Was die mechanische Zerkleinerung betrifft, so hat diese in kleine Blättchen etwa 50 × 50 × 3 Millim. durch eine Hobelmaschine in ganz gleichmässiger Weise zu geschehen. Die Holzblättchen fallen in einen grossen Trichter, von dessen tiefstem Punkt sie mit Hülfe eines Beutels in die Siebe oder Kocher von selbst abgleiten.

Das Kochen des Holzes bezweckt in der Hauptsache, das Skelett des Holzkörpers, aus vielen einzelnen runden, an den Enden zugespitzten schlauchähnlichen Membranen bestehend, in möglichst reiner Form als Cellulose zu gewinnen. In und um diese Membranschläuche liegen nämlich die sogenannten Inkrusterien, Harze, Oele, Stärke, Gummi und andere Stoffe, und es handelt sich darum, alle fremden (die Nichtcellulose) möglichst sicher und auf möglichst wohlfeile Weise zu entfernen. Man hat mehrere Fabrikationsmethoden vorgeschlagen, als praktisch möglich haben sich indessen nur die Methoden des Kochens mit Natronlaugen unter erhöhtem Druck und nachherigem Auswaschen mit Wasser ergeben. In der Art des Kochens mit Natronlaugen hat man wieder vier Methoden praktisch bewährt gefunden:

1. Direkte Heizung liegender Kochkessel auf 10 Atm. (Lee, Dresel, Rosenhain).
2. Direkte Heizung oder Dampfheizung stehender Kochkessel auf 11—14 Atm. (Sinclair, Nickol, Behrend).
3. Dampfheizung in rotirenden Kochkesseln auf 12 Atm. (Hahn).
4. Laugungsverfahren mit auf 6 Atm. erhitztem durch ein zusammenhängendes System von kleineren Kochapparaten getriebenen Laugen und nachfolgendem Auswaschen im Apparat selbst (Ungerer).

Das Ungerer'sche Verfahren verdient die Aufmerksamkeit des Cellulosefabrikanten im hohen Grade, da es selbst oder eine Modifikation desselben wahrscheinlich das Vollkommenste und Beste ist oder werden wird. Ungerer behauptet, mit sehr wenig Natron zu kochen bei nur 6 Atmosphären Druck. Der dem Verf. zu Gesicht gekommene Rohstoff war von ausgezeichneter Beschaffenheit; ob das Verfahren aber nicht für die Praxis zu umständlich und zu theuer ist, ist er nicht im Stande zu beurtheilen. Jedenfalls lässt sich auch mit den anderen Verfahren, wenn solche in richtiger Weise ausgeführt werden, Vorzügliches leisten. Verf. hat bis jetzt nur in liegenden, direkt geheizten Kochern gekocht und wird namentlich in Aschaffenburg das Möglichste geleistet, sowohl was Produktionsfähigkeit, als Güte des Fabrikates der Cellulosefabrik anlangt. Verf. verwendet möglichst kaustische Laugen und berücksichtigt dabei nur den Gehalt an wirklich kaustischem Natron, die etwa noch in den Laugen enthaltene Soda betrachtet er als nutzlos mitgeschleppten Ballast. Die Temperatur respektive den Druck hält er auf 10 Atmo-

sphären. Mit der Druckzeit (auf 10 Atmosphären) variirt Verf. indessen in ziemlich weiten Grenzen, je nach der verwendeten Sorte Holz und dem Gehalt an Natron.

Es ist allerdings bequem, immer eine gleiche Menge Natron, oder die der betreffenden Holzsorte bestentsprechende Menge Natron in den Kocher überzuführen, indessen wird der Praktiker häufig gezwungen, mit stärkeren oder schwächeren Laugen zu kochen, und nur die Noth zwang ihn, genaue empirische Tabellen zu entwickeln, die zu guten Resultaten verhalfen. Dass die Druckdauer von höchstem Einfluss auf das Gelingen des Kochens ist — unterliegt keinem Zweifel. Dass ein Gelingen der Kochung nicht möglich ist, wenn Natron, Temperatur und Zeit nicht im richtigen Verhältniss zu einander stehen, liegt auf der Hand. Auch hat Verf. die Ueberzeugung, dass zu viel Natron, zu hohe Temperatur, zu lange Wirkungszeit, jedes für sich (wenn auch die beiden anderen Faktoren richtig angewendet sind) Lösung eines Theils der Cellulose bewirken kann. Diese Lösung geht jedoch sehr langsam von Statten und kommt nur bei groben Abweichungen von den Erfahrungsregeln zum schädlichen Austrag. Nochmals zusammengefasst müssen also Natron, Temperatur und Wirkungsdauer beim Kochprocess in ein richtiges Verhältniss gesetzt werden, über das Wieviel von Jedem lässt sich streiten und es ist bei einer anderen Holzsorte jedesmal anders zu nehmen. Aeste und Knorren sind gewissermaassen eine ganz andere Holzsorte als das Kern- oder Splintholz, und es ist sehr schwierig, aus ästigem Holz splitterfreie Cellulose zu erzeugen. Aeste sind daher auf's Sorgfältigste zu entfernen, wenn man nicht ihnen zu Liebe zu scharf kochen will.

Das Auslaugen des gekochten Stoffes ist für die Sodawiedergewinnung von grösster Bedeutung. Da die Wiedergewinnung der Soda aus Laugen von 3—4 Grad B. nach genauen Berechnungen mehr Kohlen kostet, als die gewonnene Soda werth ist, so musste ein System eingeführt werden, bei dem man Laugen von möglichster Stärke erhält und doch den Stoff so viel als irgend thunlich von Natronseifen etc. befreit. Dies wird durch das Shank'sche Laugekastensystem[1]) oder den Lespermont'schen Waschapparat[2]) womöglich mit warmem Wasser, fast vollkommen erreicht.

Das Waschen und Schlagen des Stoffes in grossen Waschholländern von 100—150 Kilo trocknen Stoffinhalt mit 2 grossen Waschtrommeln ist bei astfreiem gut zerkleinertem und gut gekochtem Stoff für Erhalt eines untadelhaften gleichmässigen Faserfilzes vollkommen ausreichend. Man hat dann für ungebleichten Rohstoff nur nöthig, denselben auf Nasspressen oder hydraulischen Pressen geeignet für den Versandt zu entwässern und zu verpacken. Das Waschen mit kaltem klaren Wasser ist natürlich fortzusetzen, bis weder Schaum entsteht, noch ein harziger

1) Jahresbericht 1863 p. 217.
2) Jahresbericht 1874 p. 927.

Geschmack bemerkbar ist, auch ist es zweckmässig, dass man nach der Reinwaschung langsam verdünnte Salzsäure zufliessen und eine Zeitlang mitlaufen, dann die Salzsäure mit den von ihr gelösten Eisenverbindungen auswaschen lässt. Ein so behandelter Stoff gibt nach erfolgter Bleiche nicht nach. Ist der Stoff nicht richtig gekocht, was bei allen braungefärbten, sich hart anfühlenden Stoffen der Fall sein wird, so ist derselbe gar nicht, oder nur mit sehr viel Chlorkalk weiss zu bleichen. Papiere aus solchen Stoffen haben harten Griff und zeigen sich mehr oder weniger brüchig. Es ist leicht erklärlich, dass ein nicht fertig gekochter Stoff eine grössere Ausbeute per Kochung ergibt, da neben Cellulose noch alle möglichen Nebenbestandtheile darin enthalten sind.

Das Bleichen des Stoffes wird mit Leichtigkeit vor sich gehen, wenn er eine graugelbe Färbung mit weichem, baumwollenähnlichem Griff zeigt. Gasvorbleiche und Nachbleiche mit Chlorkalklösung hält Verf. für das Beste, indessen zeigt das Bleichen mit Chlorkalklösung allein keine besondere Schwierigkeit. Es geschieht, wie bei Hadern, am besten in Cementholländern von 200—300 Kilo Stoffinhalt. Das Gewicht des zu einer Bleichung nöthigen Chlorkalks beträgt 15—20 Proc. vom lufttrockenen Gewicht des zu bleichenden Stoffes, die Lösung sollte in einer Stärke von 3—4 B. langsam zufliessen und möglichst lange, aber nie unter 5 Stunden, wirken. Dann gibt man, nach H. Müller's Vorschlag, bei Erwärmung bis 30° C. etwas Natronlauge in sehr verdünnter Form nach und wäscht nach einiger Zeit wieder aus, bei diesem Waschen wird der Stoff sichtlich heller und heller, bis die Farbe bleibt. Der Stoff ist nicht ganz weiss, sondern gelblich, genügt aber vollständig für Gelb-Concept- oder Zeitungsdruckpapier; für feine und feinste Papiere nimmt man eine zweite, möglichst langsame Bleiche mit 5—10 Proc. Chlorkalk vom lufttrockenen Stoffgewicht vor. Es ist eine Hauptaufgabe, den Bleichprocess nicht zu überstürzen; man kann bei Einhaltung der angegebenen Methode mit verhältnissmässig wenig Chlorkalk einen vorzüglich weissen, in Festigkeit der Faser nicht beeinträchtigten Stoff erzielen. In der Bleiche erleidet der Stoff bei langfaseriger Qualität nur einen Verlust von etwa 5 Proc. seines Gewichts. Manches Interessante liesse sich hier noch über Stoffverluste während des Fabrikationsganges, über Gewinnung von Nebenprodukten, wie Kienöl, Leim und Seifen, über die anderen Verwendungsarten der Cellulose zu Stuckarbeiten, Möbelverzierungen, Fässern, Dampfpackungen etc. anfügen, doch beschränkt sich der Verf. vorläufig auf die *Verarbeitung der Cellulose zu Papier*. Aus reiner Cellulose lassen sich schöne, den Hanfpapieren ähnliche Fabrikate erzeugen. So lassen sich aus ungebleichter Cellulose rostfreie Packpapiere, Closetpapiere etc., aus halbgebleichter Cellulose sehr schöne Couvert-, Glaçé- und halbweisse Tauenpapiere etc., aus ganz gebleichter Cellulose transparente Briefpapiere, Pauspapiere etc. anfertigen. Sehr vortheilhaft erweist sich die Cellulose auch für Papiere aus gemischten Stoffen z. B.

Cellulose mit Holzstoff (bis 70 Proc.),
Cellulose mit Strohstoff,
Cellulose mit Hadern und Holzstoff,
Cellulose mit Hadern, Holzstoff und Strohstoff.

Ueberall zeigt sich als sehr erleichternd die nicht unbedeutende Ersparung an Kraft, da die Cellulose als fertiger Halbstoff gekauft werden kann und zur Verwendung für gewisse Papiere gar nicht, für andere nur wenig im Ganzzeugholländer gemahlen zu werden braucht. Unter der Voraussetzung einer Cellulose von ganz reiner Beschaffenheit kann man davon unbedenklich bis 30 Proc. für Herstellung feinster Papiere wie fein Kanzlei und Postpapiere verwenden, ferner lassen sich unter anderen vorzügliche Mittelpapiere, wie Weiss- und Gelb-Conzept, Walzendruckpapiere für Buntpapiere in Mischung bis 50 Proc. Cellulose mit Vortheil anfertigen, letztere sind wegen ihres seidenartigen Glanzes für gepressten Walzendruck (Seidenimitation) von den Buntpapierfabriken sehr gesucht. Hierbei sei erwähnt, dass Cellulosepapiere sich sehr schön und feurig in der Masse färben lassen und Farbenpigmente leicht und gut annehmen. Sie lassen sich vorzüglich satiniren und ungemein leicht leimen, die Leimung versagt bei Anwendung von Cellulose so zu sagen nie. Ganz gute Druckpapiere können bei Verwendung langfaseriger Cellulose einen Zusatz von 70—75 Proc. Holzstoff ertragen.

Bei Calculation von Papieren muss zunächst berücksichtigt werden, dass die Produktion bei Anwendung von Cellulose bedeutend erhöht werden kann, namentlich ist dies bei solchen Fabriken von grösster Wichtigkeit, welche wegen mangelnder Betriebskraft oder Betriebseinrichtungen ihre Papiermaschine nur während des Tages beschäftigen können. Dass aber bei erhöhter Produktion sich die allgemeinen Unkosten pr. Kilo bedeutend vermindern, ist klar, wie sich indessen die Cellulose den Hadernhalbstoffen gegenüber als vortheilhaft herausstellt, geht aus einer Anzahl von Beispielen hervor, die der Verf. in seiner Arbeit anführt, bezüglich deren wir jedoch auf die Originalabhandlung verweisen müssen. —

C. Wigand[1]) (in Bielefeld) beschreibt das Verfahren zur Herstellung der Cellulose. Ueber die Verwendung von Cellulose zu Möbelverzierungen und die physikalischen Eigenschaften dieser Verzierungen hat O. Esslinger[2]) (in Aschaffenburg) eine eingehende Arbeit publicirt[3]). Zum Zerfasern von Holz, Lumpen etc. für die Papierfabrikation will Schlosser[4]) Kälte bis —40° anwenden. Durin[5]) liess sich die künstliche Darstellung

1) C. Wigand, Uhland's Maschinen-Construkteur 1877 Nr. 8 p. 148.
2) O. Esslinger, Würzburger gemeinnützige Wochenschrift 1877 Nr. 27, 28 p. 219.
3) Vergl. über die Bedeutung der Cellulose für die Holzzucht Bando, Zeitschrift für das Forst- und Jagdwesen 1877 VIII p. 433.
4) Schlosser, Journ. des fabricants de papier 1877 Fevr. p. 50; Dingl. Journ. CCXXIV p. 226.
5) Durin, Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVIII Nr. 1 p. 45.

der Cellulose aus Rohrzucker und die Anwendung derselben zur Fabrikation von Papier etc. patentiren.

C. Wurster[1]) lieferte Beiträge zur Theorie und Praxis des Leimens der Papiermasse. Die früher übliche Leimung des Papierblattes ist bekanntlich, dank den Bemühungen der Gebr. Illig zu Amorbach und Erbach im Odenwalde, durch die sogenannte Masse- oder Stoffleimung ersetzt worden, wobei man dem Ganzstoff eine lösliche Harz- oder Fettseife zufügt und dieselbe durch Alaunzusatz fällt. Wird diese Operation richtig ausgeführt, so ist nach dem Trocknen durch die ganze Masse des Papieres die Capillarität aufgehoben, beim Schreiben benetzt die Tinte die Fasern nicht, dringt nicht in das Papier ein, sondern trocknet auf der Oberfläche. Nach der üblichen Annahme setzt sich das harzsaure Alkali mit dem Alaun um, unter Bildung von harzsaurer Thonerde und schwefelsaurem Alkali. Der harzsauren Thonerde wird die Eigenschaft zugeschrieben, die Capillarität der Pflanzenfaser aufzuheben. Bei der Anwendung der Harzleimung stellen sich, ungeachtet der so einfachen Zersetzungsweise der angewendeten Chemikalien, viele Schwierigkeiten in den Weg, häufig missräth die Operation, ohne dass ein Grund dafür aufgefunden werden kann; die vegetabilische Leimung bildet daher noch immer eine Schwierigkeit für die Papierfabrikanten und ist allen Zufälligkeiten unterworfen. Bei Gelegenheit eines längern Aufenthaltes in verschiedenen Papierfabriken unterwarf der Verf. die einzelnen Processe der Harzleimung einer eingehenden Prüfung. Der bisher unangefochten dastehenden Auffassung, dass die Leimung durch die harzsaure Thonerde bedingt wird, kann der Verf. nun auf Grund seiner Versuche keineswegs beipflichten, da er gefunden hat, dass die Leimung einzig und allein durch freies Harz bewirkt wird und die Thonerde hierbei nur eine secundäre Rolle spielt. Bringt man nämlich zu einer Lösung von harzsaurem Natron ein Thonerdesalz, so entsteht ein dicker, weisser Niederschlag, welcher allgemein als harzsaure Thonerde angesehen wurde. Bringt man die Harzlösung mit dem Alaun zusammen in dem Verhältniss, wie dies bei dem Leimen stattfindet, also mit einem grossen Ueberschuss von Alaun, so entsteht ein Niederschlag, dessen Eigenschaften es von vornherein sehr wahrscheinlich machen, dass keine chemische Verbindung, sondern ein Gemenge von freiem Harz und einer unlöslichen anorganischen Thonerdeverbindung vorliegt. Kocht man den erhaltenen Niederschlag, so ballt er sich zusammen; erhöht man die Temperatur der Lösung durch Zusatz eines neutralen Salzes, so schmilzt derselbe. Setzt man zu dem Niederschlag Alkohol und erwärmt, so löst sich alles bis auf wenige weisse Flocken von der Thonerdeverbindung auf. Durch Zusatz von Wasser zu der erhaltenen alkoholischen Lösung wird freies Harz ausgefällt. Noch deutlicher wird

1) C. Wurster, Dingl. Journ. CCXXVI p. 75, 310, 381; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 1794; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 475 (vom Verf. der Redaktion eingesendet den 15. December 1877).

die Anwesenheit von freiem Harz nachgewiesen beim Schütteln des Niederschlages mit Aether, Chloroform u. s. w.; der Niederschlag wird beinahe vollständig aufgelöst. Hebt man die ätherische, gelb gefärbte Lösung ab und lässt dieselbe eindampfen, so hinterbleibt das Harz mit allen seinen Eigenschaften. Anders verhält es sich, wenn bei der Fällung ein Ueberschuss von Alaun vermieden wird. Der Niederschlag besteht dann zum grössten Theil aus harzsaurer Thonerde. Man kann dieselbe rein gewinnen durch Abfiltriren, Auswaschen und Auskochen mit Alkohol (zur Entfernung des mit ausgefällten Harzes), in welchem die harzsaure Thonerde nur wenig löslich ist; letztere kann durch Auflösen in Aether gereinigt werden. Beim Verdampfen des Lösungsmittels hinterbleibt das Salz als feines weisses Pulver, während das Harz immer harzförmig ausgeschieden wird. Ein Ueberschuss von Thonerdesalz zersetzt also frisch gebildete harzsaure Thonerde. Compaktere harzsaure Thonerde, wie sie aus der ätherischen Lösung erhalten wird, ist viel widerstandsfähiger und wird sogar von freier Säure kaum angegriffen, da das sich abscheidende freie Harz das unzersetzte umhüllt und die weitere Einwirkung der Säure verhindert. Setzt man ein Lösungsmittel für das gebildete Harz hinzu, so geht die weitere Zersetzung rasch vor sich.

Es ist aus diesen Versuchen zu schliessen, dass auch im Grossen bei der vegetabilischen Leimung, beim Fällen der Harzseife mit einem grossen Ueberschuss von Thonerdesalz, sich nur freies Harz und keine harzsaure Thonerde bilden wird. Die Entscheidung dieser Frage muss die Bestimmung der nach dem Leimen im Papier vorhandenen Substanzen geben. Extrahirt man geleimtes Papier wiederholt mit Aether, Chloroform, Benzol oder Schwefelkohlenstoff, so fliesst das Papier. Es ist dies jedoch kein Beweis für die Abwesenheit der harzsauren Thonerde, da diese ebenfalls in das Lösungsmittel übergeht. Die Gewichtsanalyse gibt jedoch hierüber Aufschluss. Aus einer grossen Anzahl Analysen feinerer Papiere einer Fabrik geht hervor, dass dort durch die Leimung der Aschengehalt um 0,6 bis 0,8 Proc. erhöht wird. Extrahirt man Papier so lange mit einem der vorhin genannten Lösungsmittel, bis dasselbe vollkommen fliesst, so nimmt der Aschengehalt kaum merklich ab. Das Extrahiren des Papieres geschah in der Art, dass ein 5 Centim. breiter und 15 bis 20 Centim. langer, gewogener Papierstreifen möglichst weit gerollt, in einem Reagenzröhrchen mit Aether übergossen, einige Male umgeschüttelt, der Aether abgegossen und die letzten Theile desselben heftig herausgeschleudert wurden. Nach 5 bis 8maligem Extrahiren fliesst das Papier vollkommen. Der Streifen wurde vor und nach dem Extrahiren bei 100° getrocknet und gewogen. Die Gewichtsdifferenz der beiden Wägungen ergibt die aufgelöste Menge Substanz. Beim Abdampfen des Aethers hinterbleibt das Harz mit seinen charakteristischen Eigenschaften. Von Ammoniak wird dasselbe leicht gelöst, die harzsaure Thonerde bleibt zurück. Ein geringer Gehalt an Thonerde war in vielen Fällen nachweisbar. Die Aschenbestimmungen geschahen mit einem frischen Streifen Papier, sowie mit einem vorher

extrahirten Streifen. Die so ausgeführten Analysen feinerer Schreibpapiere verschiedener Dicke ergaben folgende Procentgehalte:

	Aschenmenge vor dem Extrahiren		Aschenmenge nach dem Extrahiren	Aufgelöste Substanz
I.	1,68	mit Aether	1,68	3,35
II.	2,29	„ „	2,19	4,72
III.	2,19	„ „	2,18	3,70
IVa.	1,93	„ „	1,81	4,50
IVb.	1,95	„ Benzol	1,88	4,59
V.	1,71	„ Aether	1,66	2,11

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass nach dem Extrahiren der Gewichtsverlust an Asche zwar ein constanter ist, doch liegt derselbe noch innerhalb der Fehlergrenzen der Analyse. Wenn überhaupt harzsaure Thonerde im Papier enthalten ist, so macht diese nur einen geringen Procentsatz des freien Harzes aus. Es findet sich mithin in massegeleimten Papieren fast ausschliesslich freies Harz, und ist, nach der Meinung des Verf.'s, der Schluss, dass die Leimung durch freies Harz bedingt wird, ein berechtigter. Diese Behauptung wird wesentlich unterstützt sowohl durch die Eigenschaften des Harzes selbst, als auch durch die im Grossen beim Leimen gemachten Erfahrungen. Setzt man beim Leimen bei gleicher Harzmenge nur so viel Alaun zu, als zur Bildung der harzsauren Thonerde nothwendig ist, so wird das Papier nicht leimfest; mindestens bedürfe man, um dasselbe auf diese Art zu leimen, „einer unverhältnissmässig grossen Menge Harzes". Harz verhält sich dem Wasser gegenüber wie die Fette; es wird von reinem, schwachsaurem Wasser und neutralen Salzlösungen nicht benetzt. Fein gepulvertes Harz, auf einen Wassertropfen gebracht, hält sich tagelang auf der Oberfläche, ohne benetzt zu werden; es verhindert sogar das Verdunsten des Wassers. Die geringste Spur Alkali, z. B. schon das Anhauchen mit Ammoniak haltiger Luft, genügt, um das Harz augenblicklich zu benetzen und zu Boden sinken zu machen. Die unlöslichen harzsauren Salze zeigen ähnliche Eigenschaften, jedoch in weit geringerm Maasse. Ist es nun, wie der Verf. glaubt, richtig, dass die Leimung durch freies Harz bewirkt wird, so muss man auch mit freiem Harz allein Papier leimfest machen können. Dieser Beweis ist leicht zu führen. Bringt man eine verdünnte ätherische Harzlösung auf ungeleimtes Papier, lässt den Aether verdampfen und trocknen, so ist derjenige Theil, auf welchem Harz zurückbleibt, geleimt. Stellt man dagegen den Versuch mit harzsaurer Thonerde oder harzsaurem Blei an, so bleiben diese als weisses Pulver auf der Papieroberfläche zurück. Das Pulver nimmt zwar die Tinte nicht an, doch ist das Papier nicht geleimt. Es ist also auch die Form, in welcher der anticapillare Eigenschaften besitzende Körper ausgeschieden wird, von Belang. Das Wesentliche der Leimung besteht also nach des Verf.'s Anschauung darin, die Faser mit möglichst fein vertheiltem Harze zu umhüllen. Es ist hierbei die Art der Abscheidung des Harzes von Einfluss. Je nach den Umständen der

Fällung ist die Grösse der Harztheilchen und somit die der benetzten Flüssigkeit entgegengesetzte Oberfläche eine sehr verschiedene. Die Harzmenge, die nöthig ist, um ein Papier leimfest zu machen, hängt lediglich ab von der Grösse der Oberfläche, welche das Harz darbietet. Je kleiner die Harztheilchen, d. h. je grösser die Vertheilung des Harzes ist, um so weniger wird davon angewendet werden müssen. Die sauren Eigenschaften des angewendeten Harzes (Colophonium) sind nur schwach; in concentrirter Lösung und in der Hitze treibt die Harzsäure die Kohlensäure aus der Soda aus. In verdünnter Lösung und in der Kälte dagegen wird das harzsaure Natron durch Einleiten von Kohlensäure oder einfaches Durchblasen von Ausathmungsluft in freies Harz und freies Alkali zerlegt. In Folge dieses Verhaltens ist bei vielen Leimungsverfahren die Bildung der harzsauren Thonerde zum grössten Theile ausgeschlossen. Wird zuerst der Leim in den Holländer gegeben, so ist der grösste Theil der Harzseife zersetzt, ehe der Alaun zugegeben wird, und freies Harz setzt sich unter keinen Umständen mit Thonerdesalzen zu harzsaurer Thonerde um. Wird harzsaures Alkali mit Alaun im Ueberschuss oder freier Säure versetzt, so entsteht ein gelatinöser oder flockiger Niederschlag von freiem Harze, welcher leicht auf dem Filter zurückgehalten wird. Giesst man harzsaures Alkali in viel Wasser, so entsteht eine weisse milchförmige Trübung, die man nicht selten aber durchaus ungerechtfertigt als Kalksalz der Harzsäure bezeichnet. Es wird hierbei durch Kohlensäure haltiges Wasser die Harzseife zersetzt und freies Harz als Harzmilch ausgeschieden. In dieser Harzmilch ist die Vertheilung des Harzes eine sehr vollkommene. Das Harz ist so fein vertheilt, dass es nach wochenlangem Stehen noch suspendirt ist und völlig durch die Poren des Filters hindurchläuft. Bringt man diese Harzmilch mit Pflanzenfasern zusammen, so schlägt sich das Harz auf der Faser nieder. Da in dieser Milchform das Harz eine sehr viel grössere Oberfläche darbietet als das sonst gefällte, so wird es allem Anscheine nach bei der Leimung hauptsächlich darauf ankommen, möglichst viel des Harzes in dieser Milchform auszuscheiden. Dies ist nun auch in der That in der Praxis der Fall. Die meisten Fabriken arbeiten mit weissem Leim, d. h. mit Harzleim, der freies Harz suspendirt enthält.

Die Ausscheidung des Harzes in Milchform lässt sich nach dem Verf. befördern: 1) Durch Vermeidung jedes Ueberschusses von Alkali bei der Bildung der Harzseife. 2) Durch möglichst starkes Verdünnen der Harzseife vor dem Leimen mit Kohlensäure haltigem Wasser. 3) Durch mechanisches Vermengen der Harzseife mit unaufgelöstem Harze. — Zur vollständigen Auflösung des Colophoniums bedarf man an Alkali etwa 40 Proc. des angewendeten Harzes. In Wirklichkeit wird in der Technik zur Bildung der Harzseife weit weniger Alkali angewendet. Es wird auch hierbei eine Harzseife gebildet, welche oft 10, 20 und mehr Procent freies Harz mechanisch vertheilt enthält. Geschieht das Auflösen des Harzes mit der zur vollständigen Lösung

genügenden Menge Alkali, so ist die Auflösung in den meisten Fällen in weniger als 1 Stunde vollendet, ein längeres Kochen ganz zwecklos. Anders gestaltet sich das Verhältniss, wenn noch freies Harz vorhanden ist; soll dieses beim Verdünnen der Harzseife nicht in Flocken oder Tröpfchen, die im Papiere als Harzflecken erscheinen, ausfallen, sondern in Milchform, so muss durch Eindampfen der Harzseife ein gewisser Grad der Concentration erreicht werden, bei welchem erst die Vertheilung des freien Harzes in der Harzseife eine vollständige ist. Durch Uebung lernen die mit der Darstellung der Harzauflösung betrauten Arbeiter diesen Punkt aus der Beschaffenheit der Harzseife leicht erkennen und kochen so lange, bis der gewünschte Zustand erreicht wird. Je mehr freies Harz in die Harzseife eingearbeitet werden kann, ohne dass beim Verdünnen sich das Harz anders denn milchförmig ausscheidet, um so besser wird der Leim sein. Das Verdünnen des Leimes muss hierbei jedoch mit ganz besonderen Vorsichtsmaassregeln vorgenommen werden; sowohl das Eintragen der Harzseife, als auch die Temperatur des Wassers muss ganz genau geregelt werden. Der Zusatz von Stärke beim Leimen wirkt hauptsächlich durch Verdickung der Flüssigkeit und die dadurch bewirkte leichtere Suspension des Harzes. Anticapillare Eigenschaften besitzen weder der trockene Stärkekleister, noch das Thonerdehydrat und die basisch schwefelsaure Thonerde; ihre günstige Wirkung ist nach dem Verf. hauptsächlich dem Umstande zuzuschreiben, dass sie beim Trocknen auf den Cylindern das Zusammenschmelzen der feinen Harztheilchen verhindern.

Da nach vorliegenden Versuchen die Thonerdesalze bei der Fällung des Harzleimes nur die Rolle der Säure spielen, so lag der Gedanke nahe, die Thonerdesalze durch Säure zu ersetzen; der Verf. erhielt jedoch bei den einschlägigen Versuchen ein negatives Resultat. Es scheint die mit ausgeschiedene Thonerde ein wesentlicher Faktor zur bessern Vertheilung des Harzes zu sein; bei der Anwendung freier Säure fällt das Harz immer dichter und flockig aus. Zu berücksichtigen ist noch das Verhalten der freien Säuren dem Harz gegenüber. Benetzt man Harz mit freier Säure und lässt dasselbe eintrocknen, so wird das Harz durch Wasser wieder leicht benetzt. Harz, mit Alaun oder schwefelsaurer Thonerde eingetrocknet, wird durch Wasser nicht benetzt; es darf demnach im Papier keine freie Säure, sondern höchstens ein sauer reagirendes Salz vorhanden sein. Verf. wirft noch die Frage auf, ob es im Interesse der Papierfabrikanten liegt, mit viel oder wenig Harz zu leimen. Die Darstellung eines weissen Leimes empfiehlt sich von vornherein in hohem Grade, da man sowohl einen Theil der Chemikalien beim Auflösen, als auch hauptsächlich beim Fällen spart. Durch Anwendung von weniger Leim werden feinere Papiere einen weisseren Ton erlangen, ebenso werden die Filze länger im Gebrauch bleiben können. Anders verhält es sich bei ordinären Papieren. Nach angestellten Versuchen bleiben unter Umständen bis 80 Proc. des zugefügten Harzes

im Papier; es ist also das Harz als ein nicht zu verachtendes Beschwerungsmittel zu betrachten, da die entstehende Gewichtsvermehrung die Kosten des Leimes mehr als deckt. Papiere von einer gewissen Bogendicke können leicht geleimt werden und leimen beinahe unter allen Umständen gut; anders ist es bei dünnen Sorten Briefpapier, bei denen nur ein nie versagender Leim angewendet werden darf. Vergleichende Leimversuche im Grossen können nur dann entscheidende Resultate geben, wenn dieselben bei solch dünnen Sorten ausgeführt werden. Während also bisher bei der Leimung das Hauptgewicht darauf zu legen war, die Bedingungen zur Bildung der harzsauren Thonerde auf der Faser einzuhalten, besonders aber freies ungelöstes Harz zu vermeiden, so geht aus des Verf.'s Arbeit hervor, dass das Leimen des Papieres bewirkt wird durch das auf der Faser niedergeschlagene, fein vertheilte, freie Harz, dass ferner der Leim desto besser sein wird, je mehr freies Harz ein Harzleim in Milchform suspendirt enthält. Die Thonerdesalze müssen in solch grossem Ueberschuss zugesetzt werden, dass die gebildete harzsaure Thonerde in freies Harz und basisch-schwefelsaure Thonerde zersetzt, und das Wasser neutral ist oder eine schwach saure Reaktion besitzt. —

Ueber den *praktischen Theil der Harzleimung* äussert sich der Verf. in folgender Weise: Das dabei angewendete Harz ist das Colophonium, der entwässerte Destillationsrückstand des Terpentins. Man nimmt in der Regel an, dass das Harz bei 70° erweiche, bei 125° vollständig geschmolzen sei. Diese Zahlen variiren jedoch, sowohl für die verschiedenen Colophoniumsorten, als auch für die Art und Weise, in welcher diese Schmelzbestimmungen praktisch vorgenommen werden. Ein amerikanisches Harz in Wasser geschmolzen zeigte folgendes Verhalten: Die Temperatur des Harzes stieg rasch auf 54°. Es fing hierbei an zu weichen, die Temperatur blieb einige Zeit unverändert; bei 55° war das Harz ziemlich weich, bei 63° zähflüssig. Die Temperatur stieg rasch auf 90°, bei welcher das Harz vollkommen dünnflüssig war. Beim Abkühlen zeigte sich ein ähnliches Verhalten: bei 87° war das Harz vollkommen dünnflüssig, bei 80° Fäden ziehend, bei 75° zähflüssig. Dass viele Colophoniumsorten bei niederer Temperatur erweichen, ist häufig beobachtet worden. Stehen Harzfässer den direkten Sonnenstrahlen ausgesetzt, so dringt das weiche Harz oft aus allen Fugen hervor. Verf. fand, dass das angeführte Harz, grob pulverisirt mit Wasser zusammengerieben, bei starker Sommerhitze im Schatten stehend, nach einigen Stunden sich zu einem zusammenhängenden porösen Kuchen verbunden hatte. Es besitzt demnach das getrennte Harz bei nicht sehr hoher Temperatur die Eigenschaft, sich wieder zu vereinigen — ein Verhalten, welches der Leimung, nach der Meinung des Verf.'s, zu statten kommt. Die Dichtigkeit des Harzes wird zu 1,07 bis 1,08 angegeben. Harz in Stücken sinkt im Wasser unter. Feineres Harzpulver schwimmt auf reinem Wasser, sinkt jedoch zu Boden, sowie das Wasser

etwas alkalisch gemacht wird. Die chemische Zusammensetzung des Colophoniums ist bekannt.

Die Darstellung der Harzseife ist die wichtigste Operation der Leimung, denn die Qualität der Harzseife allein bedingt hauptsächlich ein günstiges Resultat der Leimung. Aetzende Alkalien verbinden sich schon in der Kälte mit dem Harze unter Bildung harzsaurer Alkalien. Kohlensaure Alkalien in concentrirter Lösung lösen fein vertheiltes Harz schon in der Kälte, compaktes Harz erst in der Wärme, wenn dasselbe geschmolzen ist, leicht auf. Die zur Verwendung kommenden Alkalien sind Aetznatron, krystallisirte und calcinirte Soda.

Die Mengenverhältnisse von Soda und Harz zur Bildung der Harzseife richten sich hauptsächlich nach der Natur des herzustellenden Produktes. Die Grenzen des Procentsatzes an Soda sind jedoch auch bei verschiedenen Verfahren bestimmte, da einestheils der Zusatz grösserer Sodamengen, als zur vollständigen Auflösung des Harzes nothwendig, durchaus unnöthig ist, anderseits aber die Fähigkeit der Harzseife, freies Harz aufzulösen und milchig abzuscheiden, ebenfalls nur eine bestimmte sein wird. Nimmt man an, dass das Colophonium aus chemisch reinen Säuren von der Formel $C_{20}H_{30}O_2$ bestehe, so wird das Auflösen des Harzes nach folgender Gleichung vor sich gehen: $2C_{20}H_{30}O_2 + Na_2CO_3 = 2C_{20}H_{29}O_2Na + CO_2 + H_2O$. Das Molekulargewicht der Sylvinsäure ist 302, des kohlensauren Natrons = 106, des krystallisirten kohlensauren Natrons = 286. Theoretisch verlangen also 604 Sylvinsäure 106 kohlensaures Natron oder 286 krystallisirte Soda zur Auflösung, oder 100 Sylvinsäure erfordern 16,5 kohlensaures Natron oder 45,6 krystallisirte Soda. Da aber das Colophonium immer noch Wasser und andere Verunreinigungen enthält, so genügen 40 bis 41 Theile krystallisirtes kohlensaures Natron, um 100 Theile Harz vollständig aufzulösen. Wie weit es gelingt, freies Harz in der Harzseife aufzulösen, dass dasselbe noch milchförmig ausgeschieden wird, ist der Verf. nicht in der Lage zu entscheiden. L. Müller gibt das Verhältniss 100 Theile Harz zu höchstens 25 Theilen krystallisirter Soda an. Es enthält demnach der nach diesem Verfahren dargestellte Leim mindestens 35 bis 38,5 Proc., wahrscheinlich aber mehr freies ungelöstes Harz. Das Auflösen des Harzes geschieht am zweckmässigsten in kupfernen doppelwandigen Kesseln durch indirekten Dampf.

Die verschiedenen Vorschriften zur Herstellung von Harzseife lassen sich auf zwei Leimverfahren zurückführen: 1) auf die Darstellung eines reinen harzsauren Natrons, d. h. vollständig in Wasser gelösten Harzes, oder braunen Leimes; 2) auf die Darstellung einer Harzseife, die freies Harz enthält; letzteres wird beim Verdünnen der Harzseife ausgefällt und bewirkt das weisse milchige Aussehen des daraus dargestellten weissen Leimes.

Die Darstellung der Harzseife zur Bildung braunen Leimes

ist sehr einfach. Man löst etwa 40 bis 42 Kilo krystallisirte oder die entsprechende Menge calcinirte Soda in 80 bis 150 Liter Wasser auf, erhitzt die Lösung fast bis zum Kochen und trägt 100 Kilo grob gepulvertes Harz unter Umrühren und fortwährendem Zertheilen der entstehenden Klumpen in die Flüssigkeit ein; sobald das Harz anfängt zu schmelzen, beginnt die Entwicklung der Kohlensäure. Die Dampfzufuhr wird genau geregelt, damit kein Ueberschäumen erfolgt. Je nach dem Grade der Dampfzufuhr und der Stärke des Umrührens ist das Auflösen nach $^1/_4$ bis 1 Stunde vollendet.

Das harzsaure Natron ist löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Salzlösung; es scheidet sich deshalb beim Stehen der Lösung der Harzseife letztere von der das überschüssig zugesetzte Alkali enthaltenden Mutterlauge ab. Diese Mutterlauge ist gelb bis tief braun gefärbt und wird abgeschöpft. Durch Erhitzen der Harzseife mit Wasser und Fällen der Seife mit Kochsalz kann man ihre Qualität verbessern. Die erhaltene Harzseife wird nun, entweder für sich in kochendem Wasser verdünnt und abfiltrirt, oder, wie es häufig geschieht, noch zugleich mit Stärke, oder auch noch mit thierischem Leim aufgelöst, so dass noch eine in heissem Zustande durch Tuch filtrirbare Flüssigkeit entsteht. Zur Leimung von Papier mittlerer Stärke braucht man 5 bis 6 Kilo Harz auf 100 Kilo Papier. Das Einbringen der vorher nicht verdünnten Harzseife in den Holländer ist ein sehr rohes Verfahren und unter keinen Umständen zu empfehlen. Die durch Anwendung des vollständig gelösten Leimes erhaltenen Resultate sind sehr unsichere. Mittlere und dickere Papiere werden zwar noch leimfest erhalten, dünne jedoch kaum ohne gleichzeitigen Zusatz von Stärke. Wird der Leim mit Stärke zugleich aufgekocht, so erhält man eine höchst empfindliche Flüssigkeit, die leicht umschlägt. Sowie die erhaltene Gallerte anfängt, ihre klebrige Beschaffenheit zu verlieren, ist der Leim unbrauchbar.

Weit wichtiger, aber auch schwieriger ist die Darstellung des weissen Leimes. Ein Gehalt der Harzseife an freiem Harze kann auf verschiedene Weise hervorgebracht werden: 1) durch Behandeln des Harzes mit einer zum völligen Lösen ungenügenden Menge Alkali; 2) durch Behandeln mit Soda im Ueberschuss, aber nur so langes Erhitzen, bis noch eine bestimmte Menge freies Harz vorhanden ist, und Abschöpfen der überschüssigen Lauge; 3) durch Herstellung einer völlig löslichen Harzseife und Auflösen einer bestimmten Menge frischen Harzes in der concentrirten Harzseife. Die erste und zweite Methode sind in der Technik angewendet, die dritte, obwohl sie rascher und sicherer zum Ziele führen wird, noch nicht. Während bei dem braunen Leim die Concentration der Lösung nur eine untergeordnete Rolle spielte, ist diese nun zu einem Hauptmomente bei der Bereitung der Harzseife geworden. Nach der Ansicht des Verf.'s wird der Leim um so besser, je mehr freies Harz in der Harzseife aufgelöst ist. Die Bedingungen, unter welchen diese Auflösung geschieht, sind noch wenig erforscht; aus

dem bis jetzt darüber Bekannten geht nur hervor, dass mit zunehmender Concentration der Seife auch mehr freies Harz aufgelöst wird. Die Concentration der Seife ist immer von einer Erhöhung des Siedepunktes der Flüssigkeit begleitet; diese höhere Temperatur bedingt aber ihrerseits ein völligeres Schmelzen des Harzes. Es kommt deshalb wohl der Schmelzpunkt eines Harzes bei der Darstellung des weissen Leimes sehr in Betracht. Verwendet man zur Darstellung der Harzseife krystallisirte Soda, so ist es leicht, einen Harzleim zu erhalten, der 15 bis 20 Proc. freies Harz enthält. Ein Steigern der Harzmenge auf den schon vorher von L. Müller angeführten Procentsatz scheint nur bei Anwendung von Aetznatron möglich. Befriedigende Resultate erhält man bei Anwendung von 30 bis 34 Kilogrm. krystallisirter Soda auf 100 Kilogrm. Harz; man verfährt dabei folgendermaassen: 65 Liter Wasser werden in einem Kessel mit indirektem Dampfe erhitzt, darin 30 bis 34 Kilogrm. Soda aufgelöst, in die kochende Flüssigkeit langsam 100 Kilogrm. grob gepulvertes Harz eingetragen. Unter fortwährender Dampfzuströmung wird nun erhitzt. Die Kohlensäureentwicklung geht in dieser concentrirten Flüssigkeit nur langsam vor sich; nach 1 bis 3 Stunden ist sie so ziemlich beendet. Es muss jedoch weiter erhitzt werden, um die Flüssigkeit zu concentriren und das freie Harz in der Seife aufzulösen. 5 bis 8 Stunden werden in den meisten Fällen für die Dauer der Operation genügen. Die Harzseife ist fertig, wenn dieselbe, an einem eingetauchten Spatel hängend, durchsichtige Flächen ohne Gasbläschen bildet. Eine Probe, in lauwarmem Wasser aufgerührt, muss sich zu einer milchigen Trübung ohne Flocken auflösen. Das Verdünnen der Harzseife geht so weit, dass 1 Liter Flüssigkeit 20 bis 25 Grm. Harz enthält. Wo die Umstände es nicht erlauben, so viel Flüssigkeit in den Holländer hineinzubringen, muss man die Menge auf 50 Grm. Harz erhöhen; dies geschieht jedoch zum Nachtheil der leimenden Eigenschaften der Flüssigkeit. Es ist nach dem Verf. rathsam, die Harzlösung zugleich mit etwas Stärke zu versetzen, um so die Suspension der Harzmilch zu erleichtern; man kann auf 5 bis 8 Kilogrm. Harz 1 Kilogrm. Stärke nehmen. Der so erhaltene Leim besitzt nach dem Filtriren eine milchweisse Farbe, die Menge des darin suspendirten Harzes beträgt 15 bis 20 Proc. 2,5 bis 3 Kilogrm. dieses Leimes genügen, um mittlere Papiere vollkommen leimfest zu machen. Am besten in seinen Wirkungen wird dasjenige Leimverfahren sein, bei welchem zur Bildung der Harzseife am wenigsten Soda verwendet wird und deshalb auch die grösste Menge suspendirtes freies Harz ergibt. Da der weisse Leim in seinen leimenden Eigenschaften den braunen bei weitem übertrifft, seine Darstellung weniger kostet, man zu einer guten Leimung mit weissem Leim nur die Hälfte des Harzes braucht, sodann noch bedeutend weniger Alaun zur Fällung bedarf und die Wirkung dieses Leimes eine ganz zuverlässige ist, so erscheint die Anwendung des weissen Leimes nach dem Verf. dringend geboten. Einige Uebelstände jedoch bringt der weisse Leim auch mit sich. Es ist bei seiner Anwen-

dung nicht zu vermeiden, dass Theile des suspendirten Harzes sich an den Wandungen der Gefässe niederschlagen; man findet deshalb alle Gefässe, in denen weisser Leim sich befindet, mit freiem Harz überkleidet. Hierdurch ist nun die Gefahr vorhanden, dass solche gröbere ausgeschiedene Harztheile in das Papier gelangen und dort als Harzflecken erscheinen. Durch peinliche Reinlichkeit und Aufmerksamkeit wird diese Gefahr leicht vermieden werden können, besonders bei nochmaligem Filtriren des Leimes durch Beuteltuch, ehe er in den Holländer gegeben wird.

Schliesslich beschäftigt sich der Verf. noch mit der Fällung des Harzleimes. Die Wirkung der Thonerdesalze bei der Fällung des Harzleimes interpretirt der Verf., wie oben auseinandergesetzt, in der Weise, dass dieselben lediglich als freie Säuren wirken. Das harzsaure Natron wird durch schwefelsaure Thonerde im Ueberschuss zersetzt in freies Harz, basisches Thonerdesalz und schwefelsaures Natron. Es muss ausserdem so viel Thonerdesalz zugesetzt werden, um die natürliche Alkalinität des Wassers des Papierbreies aufzuheben, und zwar sowohl des schon im Holländer enthaltenen, als auch der auf der Maschine zufliessenden Wassermengen. Die Alkalinität des Wassers ist meistentheils bedingt durch einen Gehalt an gelöstem kohlensauren Kalk; derselbe setzt sich ebenfalls mit der schwefelsauren Thonerde um in schwefelsauren Kalk und basisch schwefelsaure Thonerde. Die beizufügende Menge schwefelsaurer Thonerde wird sich deshalb richten nach der Menge des beim Auflösen des Harzes verwendeten Alkalis, oder nach dem in der Harzseife noch vorhandenen Alkali, sofern die Lauge abgeschöpft wurde, ferner nach der Alkalinität des Wassers und dem Grade der Verdünnung des Gangzeuges auf der Maschine. Die anzuwendende Menge Thonerdesalz lässt sich durch Rechnung nur schwer, leicht dagegen durch den Versuch bestimmen. Die Menge ist zu gering bemessen, wenn das von dem Siebe der Papiermaschine ablaufende Wasser noch alkalisch oder neutral ist; es muss so viel des Salzes zugesetzt werden, um das Wasser schwach sauer reagirend zu machen.

Setzt man zu weissem Leim so lange Alaun zu, bis in der Mutterlauge kein freies Harz mehr nachweisbar ist, sondern ein schwacher Gehalt an Thonerde auftritt, so ist neben dem suspendirten freien Harze hauptsächlich harzsaure Thonerde vorhanden. Man bedarf zur Fällung von 100 Th. Harz als weissen Leim 33,3 Th. Alaun. Die Reaktion findet nach folgender Gleichung statt: $6C_{20}H_{29}O_2Na + Al_2(SO_4)_3 = (C_{20}H_{29}O_2)_6Al_2 + 3Na_2SO_4$. Man braucht also auf 6 Mol. Sylvinsäure 1 Mol. schwefelsaure Thonerde, oder 1 Mol. Alaun. Das Molekulargewicht der Sylvinsäure ist 302, das der schwefelsauren Thonerde 342,8, des Alauns 949. Auf $6 \times 302 = 1812$ Sylvinsäure sind also 949 Alaun, oder für 100 Th. Harz 52,4 Th. Alaun nöthig. Es wurden aber nicht 45,6 krystallisirte Soda angewendet, um 100 Th. Harz zu lösen, wie die Theorie es vorschreibt, sondern nur 32; man hat also

die Proportion 45,6 : 32 = 52,4 : x oder x = 42 × 52,4 : 45,6 = 36,6. Diese Zahl stimmt zwar mit der durch den Versuch gefundenen nur annähernd überein; aber es sind die Fehlerquellen in der Technik zu grosse, besonders war die verwendete Soda nicht rein, sondern schwächer. Die Technik hat durch Erfahrung bewiesen, dass man bei der Leimung auf 1 Kilogrm. Harz mindestens 1 Kilogrm. Alaun bedarf. Dieses Verhältniss würde aber der Bildung eines basischen Thonerdesalzes von der Formel $Al_2O(SO_4)_2$ entsprechen. Nach dem Verf. ist daher die Reaktion des Alauns im Ueberschuss auf die gebildete harzsaure Thonerde durch die Gleichung auszudrücken durch $(C_{20}H_{29}O_2)_6Al_2 + 2\ Al_2(SO_4)_3 + 3H_2O = 6C_{20}H_{30}O_2 + 3Al_2O(SO_4)_2$. Die Fällung der Harzseife mittelst Alaun im Ueberschuss kann ausgedrückt werden durch die Gleichung: $6C_{20}H_{29}O_2Na + 3Al_2(SO_4)_3 + 3H_2O = 6C_{20}H_{30}O_2 + 3\ Al_2O(SO_4)_2 + 3\ Na_2SO_4$.

Die Fällung des Harzleimes kann so vorgenommen werden, dass zuerst der Harzleim in den Holländer gegeben wird und, nachdem dieser in dem Ganzstoffe gehörig vertheilt ist, der Zusatz des Thonerdesalzes erfolgt. Soll zugleich noch Stärke zugesetzt werden, so wird dies am zweckmässigsten nach dem Harzleim und vor dem Thonerdesalz geschehen, um durch die Stärke womöglich noch eine feinere Vertheilung des Harzes bei der Fällung zu bewirken.

Die Menge des zu dem Papier zuzusetzenden Harzes richtet sich ausser dem Grade der Vertheilung ganz nach der Grösse der Oberfläche, welche gegen die benetzende Wirkung der Flüssigkeiten geschützt werden soll. Da nun durch einen Zusatz pulverförmiger Stoffe die zu schützende Oberfläche sehr vergrössert wird, so muss bei Anwendung von Beschwerungsmitteln auch die Harzmenge vergrössert werden. Verwendet man das Harz in Form von weissem Leim, welcher 20 Proc. freies Harz enthält, so braucht man 2,5 Kilogrm. Harz, um 100 Kilogrm. eines mittleren Papieres zu leimen. Nimmt man hingegen das Harz in Form von braunem Leim, so bedarf man, um die gleiche Wirkung zu erreichen, 5 Kilogrm. Harz auf 100 Kilogrm. Papier. Es wirken also die 20 Proc. = 0,5 Kilogrm. freien milchigen Harzes ebenso viel wie 3 Kilogrm. Harz, welches durch schwefelsaure Thonerde ausgefällt wird. Die Rolle der Stärke bei der vegetabilischen Leimung ist eine eigenthümliche. Trockener Stärkekleister bildet eine durchsichtige Haut, die leicht von Tinte durchdrungen wird. Es kann demnach die Stärke als solche für sich weder das Leimen noch die Farbe verbessern. Dagegen wird durch einen Zusatz von Stärkekleister die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion bedeutend verlangsamt, und es liegt in der Natur der Sache, dass ein in Stärkekleister hervorgebrachter Niederschlag aus kleineren Theilen bestehen kann, als ein in einer reinen, leicht beweglichen Flüssigkeit gebildeter; jedenfalls verhindert der Stärkekleister eine spätere Vereinigung des Niederschlages zu dichteren Theilchen.

Was das Verhalten des geleimten Papieres auf der Maschine betrifft, so kann man Folgendes annehmen: „je feuchter das Papier, je höher die Trockentemperatur, desto grösser wird die Gefahr sein, dass das Harz sich zusammenballt, oder zu grösseren Theilchen zusammenschmilzt, in Folge dessen seine Oberfläche also sehr verringert wird und möglicherweise ganze Fasern oder Fasertheile des schützenden Ueberzuges beraubt werden. Die gute Wirkung der niedergeschlagenen, unlöslichen basischen Thonerdesalze und der Stärke beim Leimen hat der Verf. ausser der bei der Fällung des Harzes stattfindenden Vorgänge hauptsächlich auch darauf zurückgeführt, dass diese Körper dieses Zusammenschmelzen des Harzes auf den Trockencylindern verhindern. Wird das Papier trockener, also der Widerstand, welchen die Stärke und die basischen Thonerdesalze einer Vereinigung des Harzes entgegensetzen, grösser, so wird auch ein stärkeres Erhitzen bis zum Schmelzen des Harzes die Leimung nicht mehr wesentlich beeinträchtigen. Das ausgeschiedene, fein vertheilte Harz bildet ein zartes weisses Pulver; auch bei dunkleren Sorten ist dieses Pulver kaum gefärbt, so dass die Farbe des gewöhnlichen weissen Papieres durch Harzpulver nicht schlechter wird. Die gelbe Farbe des Harzes tritt erst dann auf, wenn das Harzpulver schmilzt. Es ist dieser Umstand bei der Darstellung feinerer Papiere wohl zu beachten, und ein möglichst langsames Trocknen mit nicht zu heissen Cylindern anzurathen. Vegetabilisch geleimtes Papier ist geleimt für neutrale und schwach saure Flüssigkeiten, nicht aber für alkalische. Die Tinte muss also stets schwach sauer gehalten werden. Aus demselben Grunde ist die Leimprobe mit der Zunge eine sehr unsichere, da der Mundspeichel meistens schwach alkalisch ist, also besonders dünne, neutral gehaltene Papiere leicht durchdringen kann, auch wenn das Papier gut geleimt ist. —

F. Matthey[1]) macht über die schon von H. Vohl[2]) empfohlene Anwendung des Paraffins zum Satiniren der Glanzpapiere und Tapeten folgende Mittheilung. Dieses Verfahren lässt sich auf eine einfache Operation reduciren. Um ein recht vertheilungs- und zugleich glättefähiges Paraffin-Thon-Gemisch zu erhalten, benutzt Verf. statt China-Clay oder anderer im Handel befindlicher Thone einen möglichst fetten; derselbe wird fein geschlämmt und gibt dann schon an sich ein sehr satinfähiges Produkt — im Handel als „Glanzpräparat“ und unter anderen Namen vorkommend —, in Folge dessen man den Zusatz von Paraffin sehr vermindern kann. Den Thonschlamm bringt man in einen gewöhnlichen eisernen, nicht zu tiefen Kessel, erhitzt unter tüchtigem Umrühren mit Hülfe eines Rührscheites

1) F. Matthey, Deutsche Industriezeit. 1877 p. 7; Industrie-Blätter 1877 Nr. 7 p. 59.
2) Jahresbericht 1874 p. 935.

bis auf 100 bis 120° C. und setzt das entsprechende Quantum Paraffin in Stücken zu. Unter fortdauerndem Durcharbeiten wird das schmelzende, anfangs obenauf schwimmende Paraffin in Zeit von $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden vom Thonschlamm absorbirt. Die Absorption ist jedoch noch ungenügend, denn es scheidet sich aus einer herausgenommenen Probe nach dem Erkalten noch Paraffin in kleinen rundlichen Körnern aus; unter weiterm Vertheilen desselben durch Rühren beginnt die Masse nun rasch sich zu verdicken, doch ohne deshalb gerade viel Wasser zu verlieren. Nach 3 bis 4 Stunden lässt man das Feuer ausgehen und kann die Operation als geendet ansehen, wenn sich beim Aufweichen einer grössern Probe mit viel heissem Wasser kein Paraffin mehr ausscheidet, was sich sofort an aufschwimmenden Augen erkennen lässt. Das fertige Präparat bildet nach dem Erkalten einen sehr zähen noch 65 bis 75 Proc. enthaltenden Brei, welcher entweder als solcher dem Farbenbrei in erforderlicher Menge zuzusetzen, oder, im Falle es ein Verkaufsobjekt sein soll, auf Trockenbretter zu bringen wäre. Dass man anfangs die am obern Kesselrande eintrocknende resp. erstarrende, noch ungenügend gemischte Masse von Thon und Paraffin öfters ablöst, in den Kessel zurückgibt und wieder mit verrührt, braucht wohl kaum erwähnt zu werden, auch nicht, dass eine mechanische Vorrichtung zum Rühren die Menschenkraft mit Vortheil ersetzen kann.

Das Pergamentpapier hat in der Osmose (vergl. Seite 448) eine neue und äusserst wichtige Verwendung gefunden. Notizen darüber finden sich von Eckstein[1]) und von Cunze und Bittmann[2]), welche letzteren die Frage discutiren, ob deutsches oder belgisches Osmosepapier vorzuziehen sei[3]). —

Wie Seite 448 angeführt, schlägt O. Cech vor, die Abfälle der Pergamentpapierfabriken zur Fabrikation von Oxalsäure zu verwenden.

Produktionsstatistik des Papieres. Der Herausgeber des Wochenblattes für Papierfabrikation etc., Güntter-Staib, hat die 5. Auflage seines „Adressbuches der Maschinenpapierfabriken und der Holzstoff-, Strohstoff- und Cellulose-Fabriken des deutschen Reiches, Oesterreich-Ungarns und der Schweiz" veröffentlicht (Biberach 1877, Dorn'sche Buchhandlung). Wir entnehmen daraus folgende Statistik der Papierfabrikation[4]):

---

1) Organ des Central-Vereins für Rübenzuckerindustrie in der Oesterreichisch-Ungar. Monarchie, redigirt von Otto Kohlrausch 1877 August p. 553.

2) Cunze und Bittmann, Zeitschrift des Vereins für die Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reiches 1877 Septbr. p. 835.

3) Vergl. ferner Deutsche Industriezeit. 1877 p. 189.

4) Nach der Deutsch. Industriezeit. 1877 p. 196.

a) Papierfabriken:

	Zahl der					
		Papiermaschinen				
	Maschinen-papier-fabriken	Langsieb-maschinen	Cylinder-maschinen	im Ganzen	Hand-papier-fabriken	Bütten
Preussen						
Brandenburg, Pommern, Posen, Ost- und Westpreussen	39	56	15	71	—	—
Schlesien	30	36	5	41	—	—
Sachsen	23	23	4	27	—	—
Westfalen und Rheinprovinz	110	109	48	157	15	42
Hannover	29	38	7	45	8	15
Hessen-Nassau . . .	17	14	4	18	5	9
Schleswig-Holstein .	7	8	2	10	—	—
	255	284	85	369	28	66
Bayern	50	59	10	69	13	26
Sachsen	50	69	15	84	—	—
Württemberg	25	30	4	34	ca. 5	10
Baden	23	20	5	25	—	—
Elsass-Lothringen . .	7	10	1	11	4	4
Hessen	10	?	?	12	1	2
Uebrige deutsche Staaten	29	31	8	39	2	5
	449			643	ca. 53	113

Für das Jahr 1875 hatte die Zusammenstellung 483 Maschinenpapierfabriken mit 608 Maschinen ergeben; wir können aber nicht entscheiden, inwieweit die Differenz, welche einer (an sich ganz wahrscheinlichen) Abnahme der Zahl der Fabriken bei Zunahme der Maschinenzahl entspricht, wirklich vollständig die thatsächlichen Verhältnisse zur Anschauung bringt, oder ob und inwieweit sie auf Abänderungen in der Erhebung der Statistik beruht. Die Zahl der Bütten berechnete sich für 1875 nach den sehr unvollständigen Angaben des Adressbuches zu mindestens 53, nach dem Obigen erhöht sich diese Zahl auf 113 und Güntter-Staib selbst schätzt, dass Deutschland jetzt ca. 110 Handpapierfabriken mit ca. 226 Bütten besitzt.

In Oesterreich-Ungarn bestehen 140 Maschinenpapierfabriken mit 217 Papiermaschinen und mindestens 7 Handpapierfabriken mit 23 Bütten. Dieselben vertheilen sich wie folgt:

	Zahl der			
	Maschinenpapier-fabriken	Papier-maschinen	Handpapier-fabriken	Bütten
Vorarlberg und Tyrol	9	12	—	—
Oberösterreich und Salzburg . .	14	20	—	—
Niederösterreich	19	35	2	9
Steiermark, Krain und Kärnthen .	10	24	—	—
Böhmen, Mähren und Schlesien .	59	78	—	—
Ungarn, Siebenbürgen und Galizien	29	47	5	14
	140	217	7	23

Die Angaben über die Maschinenpapierfabriken halten wir für ziemlich vollständig, während die über Handpapierfabriken offenbar ganz ungenügend sind; nach Brachelli hat Oesterreich-Ungarn 133 Maschinenpapierfabriken mit 179 Maschinen und ca. 100 Handpapierfabriken.

;hweiz hat 24 Maschinenpapierfabriken mit 32 Maschinen, Luxem-
iken mit 3 Maschinen.

Holzstoff-, *Strohstoff-* und *Cellulosefabriken* besitzt Deutschland

	Fabriken von		
	Holzstoff	Strohstoff	Cellulose
;, Pommern, Ost- und Westpreussen	8	5	3
. . . .	35	6	1
. . . .	10	4	1
nd Rheinprovinz	16	5	2
. . . .	10	2	1
;au	6	1	—
	85	23	8
. . . .	24	3	1
. . . .	96	10	3
g	15	3	1
. . . .	4	2	—
tsche Staaten	18	7	1
Gesammtsumme	242	48	14

reich-Ungarn hat folgende derartige Fabriken:

. . . .	1	—	—
Niederösterreich	32	3	1
Krain und Kärnthen	17	1	1
ihren, Schlesien	29	4	1
benbürgen, Galizien	7	1	—
	86	9	3
;hweiz hat	9	2	—

Literatur über Papierfabrikation.

Papier-Industrie. Commercielles und techn. Organ für die apierfabrikation und ihre verwandten Zweige. Wien 1877. edakteur: F. Davidowsky, Herausgeber Louis Velani.

ɔr-Industrie. Wochenschrift zur Vertretung der gesammten apierbranche. Herausgegeben von C. F. Dahlheim in öslin. 1877.

ral-Anzeiger für die Papier-Industrie und ihre Nebenfächer. erausgegeben von C. A. A. Rudel. Druck von C. Heinrich Dresden. 1877.

ɔr-Zeitung. Fachblatt für Papier- und Schreibwaaren-Handel ıd -Fabrikation. Redaktion und Selbstverlag von Carl ofmann (in Berlin, Charlottenstrasse 82). 1877.

ıenblatt für Papierfabrikation. Herausgegeben von Güntter-taib in Biberach (Württemberg). 1877.

6) **Bernhard Dropisch** (Papiertechniker und Papierfabriksdirektor), Die Papiermaschine, ihre geschichtliche Entwickelung und Construktion. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzschnitten und 6 lithographirten Tafeln. Braunschweig 1878. Fr. Vieweg und Sohn.

Das vorliegende Buch bildet das Complement zu den bisher erschienenen Lehr- und Handbüchern über Papierfabrikation im Allgemeinen, und ist nicht nur von Nutzen und unentbehrlich allen Denen, welche in Folge ihres Berufes eine eingehende Kenntniss der Papiermaschine nöthig haben, sondern auch selbst Maschinenfabrikanten, welche sich mit deren Bau abgeben, insofern sie daraus die Anforderungen, welche die heutige Papierindustrie an die Papiermaschine stellt, kennen lernen und auf fernere Vervollkommnung hingelenkt werden.

Preisausschreiben.

Der internationale Verein der Holzstofffabrikanten schreibt einen Preis von 1000 Mark aus für ein gediegenes Werk über Holzstoff-, Holzpappe- und Holzpapierindustrie. Das Werk bleibt Eigenthum des Verf.'s, doch hat er 150 Exemplare unentgeltlich an den Verein abzuliefern. (Nehmen wir an, das jedenfalls mit Abbildungen versehene Buch koste nur 7 Mark, so gibt der Preisträger für 1000 Mark einen Werth von 1050 Mark hin! D. Redakt.). Die Preisschriften sind bis den 1. Januar 1878 an O. Meissner in Rothe-Damnitz bei Stolpe (Pommern) zu senden.

VII. Gruppe.

Gerberei, Leimfabrikation, Firniss und Kitt, Kautschuk und Holzconservirung.

Gerberei.

Ein neues Gerbematerial, das Quebrachoholz, von einem Baum aus der Familie der Apocyneen und in Paraguay wachsend, ist in jüngster Zeit aufgetaucht. Es soll reich an Gerbstoff sein. Mittheilungen darüber liegen vor von Jean[1]) und von Arnaudon[2]). A. Gautier[3]) fand bei der Untersuchung der Catechusorten des Handels, dass die bislang unter der Bezeichnung Catechin begriffenen Substanzen unter sich verschieden sind, eben so wie die Gerbsäuren, welche sie im Catechu begleiten.

J. Löwenthal[4]) hat sein Verfahren der Gerbstoffbestimmung, das bereits wiederholt modificirt wurde (so von Neubauer)[5]), abermals abgeändert. Es wird zunächst die Gerbstofflösung unter Indigzusatz titrirt, wobei das verbrauchte Permanganat die Menge der Gerbstoffe und der vorhandenen übrigen oxydirbaren Körper angibt. Hierauf wird in einer Portion des gerbstoffhaltigen Auszuges der Gerbstoff mit Leim oder mit Hautpulver ausgefällt, filtrirt und das Filtrat titrirt. Der Permanganatverbrauch der zweiten Titrirung von der der ersten abgezogen, gibt die Daten zur Berechnung der Gerbstoffmenge. Hinsichtlich des Details sei auf die Abhandlung verwiesen. H. R. Procter[6]) hat vorstehende Methode geprüft und sie leichter aus-

---

1) Jean, Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVIII Nr. 1 p. 6; Polytechn. Zeit. 1878 Nr. 2 p. 21; Deutsche Industriezeit. 1878 p. 45.

2) Arnaudon, Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVIII Nr. 11 p. 524; Chemic. News 1877 XXXVI Nr. 943 p. 276; Chem. Industrie 1878 I p. 15.

3) A. Gautier, Compt. rend. LXXXV p. 342, 752; Chem. Centralbl. 1877 p. 642; Chem. Industrie 1878 I p. 16.

4) J. Löwenthal, Zeitschrift für analyt. Chemie 1877 p. 33.

5) Jahresbericht 1871 p. 837.

6) H. R. Procter, Chemic. News 1877 XXXVI Nr. 924 p. 58.

führbar und genauer gefunden als viele andere Gerbstoffbestimmungsmethoden.

Nach Mittheilung eines Fachmanns[1]) eignet sich Glycerin namentlich zur Conservirung grüner Häute. Durch Einsalzen werden die Häute zwar feucht conservirt, sind dann aber zu manchen Zwecken weniger tauglich; Carbolsäure conservirt gut, die Häute trocknen aber theilweise. Alles dieses ist zu umgehen, wenn die Häute mit einer Mischung von Glycerin und Carbolsäure behandelt werden. Die Carbolsäure erhöht die conservirende Wirkung des Glycerins, letzteres aber erhält die Häute vollkommen weich und frisch, wie sie nach der Schlachtung sind; beide Substanzen wirken nicht im mindesten verändernd auf die Hautsubstanz. Vor dem Einarbeiten werden die Häute einfach durch Auswaschen von dem Conservirungsmittel befreit und sind in demselben Zustand und daher auch gleich ebenso zu behandeln wie grüne Häute. Die frische Haut wird hierzu auf der Aasseite mit einer Mischung von 90 Theilen rohen dunklen Glycerins und 10 Theilen 50 proc. Carbolsäure mittelst eines Maurerpinsels bestrichen und wie gewöhnlich in Kisten und Päcke zusammen gebracht. Es wird nun eben Sache der Praxis sein festzustellen, wie sich der Mehrkostenpreis dieses Conservirungsmittels gegen das Salz zu den damit erreichten erhöhten Vortheilen verhält, wonach sich die allgemeine Verwendung desselben richten dürfte. Zum Geschmeidigmachen der gegerbten Häute ist Glycerin dagegen nicht zu empfehlen. Lohgare Leder werden durch Glycerin sogar steifer und spröder als zuvor. Noch weniger hat die Verwendung glycerinhaltiger Lederschmiermittel Sinn, da das Glycerin in Wasser löslich ist. — Der Vorschlag, Glycerin und Carbolsäure zum Conserviren grüner Häute zu verwenden, ist übrigens bereits von P. Uhle (1876)[2]) gemacht worden. Zu fertigem Leder empfahl Uhle das Glycerin nicht rein, sondern als Zusatz zu anderen Einfettungsmitteln (Dégras) zu verwenden; ob es so leicht durch Wasser ausgewaschen werden kann, da es das Leder aufquellen macht, muss erst durch Versuche festgestellt werden. Gegen die Anwendung von unvermischtem Glycerin zum Einfetten von fertigem Leder hat sich auch ein Praktiker in einer Zuschrift an uns ausgesprochen; das Leder erhielt Flecken und schimmelte sogar; wahrscheinlich war es zu nass und das Glycerin zu verdünnt. Glycerin, concentrirt angewendet, wirkt durch Wasserentziehung antiseptisch und tödtet die Schimmelsporen, stark verdünnt, wird es von Schimmelpilzen in eigenthümlicher Weise zersetzt. Nach A. Fitz wachsen nämlich in und auf verdünntem Glycerin die Alkoholgährungspilze, ohne Gährung zu erregen, wogegen die Schizomyceten (Bakterien) das Glycerin in Gährung versetzen, unter Bildung von Butylalkohol und Buttersäure und Entwicklung von Kohlensäure und Wasserstoff.

---

1) Der Gerber 1876 p. 527; Industrie-Blätter 1877 Nr. 21 p. 191.
2) Jahresbericht 1876 p. 1075.

Ferner wird in Gerberfachzeitschriften[1]) die Verwendbarkeit von Ricinus-Oel in der Lederfabrikation besprochen. Früher wurde dieses Oel ausschliesslich als Arzneimittel gebraucht, jetzt wird, besonders in Amerika, das Ricinus-Oel auch zur Zurichtung des Kalbleders, um das Leder weich, geschmeidig und biegsam zu erhalten, verwendet. Zur Fabrikation von Saffian braucht man auch grosse Mengen Ricinus-Oel. Eine einzige amerikanische Firma in St. Louis, welche sich ausschliesslich mit der Fabrikation von Ricinus-Oel für die Zurichterei befasste, verkaufte 1876 184,240 Centner zum Preise von $10^1/_2$ Cents = circa 45 Pfennige per Pfund. In Amerika ist beinahe die ganze Produktion des Ricinus-Oel in einem Kreis von circa 30 deutschen Meilen um St. Louis concentrirt. Dies ist so der Hauptplatz für die Verarbeitung des Rohmaterials zu Oel geworden.

Ueber den Einfluss der Bestandtheile des Wassers auf die Gerberei hat W. Eitner lehrreiche Untersuchungen angestellt, über welche er im „Gerber“[2]) berichtet. Der Einfluss, welchen die Beschaffenheit eines Wassers auf den Gerbeprocess ausübt, äussert sich hauptsächlich im Aufgehen und im Verfallen der Haut. In der Rothgerberei bemerkt man demnach diese Vorgänge beim Wässern der Häute, besonders nach der Schwitze, in den Schwellfarben; in der Oberledergerberei beim Wässern nach dem Kälken, während der Rheinmacharbeit und selbst in den Farben; endlich in der Weissgerberei in fast allen Stadien des Gerbeprocesses, mit Ausnahme des Aescherns. Zweifelhaft ist nach Eitner noch die Wirkung des ozonisirten Sauerstoffes. Dagegen äussern sich grössere Mengen von organischen Stoffen im Wasser immer durch ein Verfallen der Leder in demselben, sei es bei Flusswasser nach heftigen Regengüssen oder im Wasser aus Brunnen, in deren Nähe sich undichte Abortsgruben etc. befinden. Diese üble Wirkung wird noch vergrössert, wenn das Wasser bei Temperaturen über 12° angewendet wird, da dann die organischen Stoffe rasch in Fäulniss übergehen, von welcher auch die Haut sofort angegriffen wird.

Zur Prüfung der unorganischen Bestandtheile eines Wassers hat Eitner in destillirtem Wasser kohlensaures Calcium, kohlensaures Magnesium, schwefelsaures Calcium, schwefelsaures Magnesium und Chlormagnesium in solchen Mengen gelöst, dass das Wasser 20° Härte zeigte, ferner Wasser mit Chlornatrium und kohlensäurehaltiges reines Wasser angewendet. Nun wurde ein aus dem Rücken einer Ochsenhaut geschnittenes Stück abgeschwitzt, enthaart, in 8 gleiche Theile geschnitten und je ein Theil in eines von den vorbereiteten Wässern gebracht, die alle eine Temperatur von 8° hatten. Vor dem Einbringen der Hautstücke in die Wässer wurden sie mit einer Lösung von Salicylsäure behandelt, um die aus der Schwitze stammenden Fäulnisorganismen

1) Deutsche Gerberzeit. 1877 p. 121.
2) W. Eitner, Der Gerber 1877 p. 178; Dingl. Journ. CCXXVI p. 524; Deutsche Industriezeit. 1878 p. 14.

zu zerstören, und hierauf mit einer genügenden Menge destillirten Wassers gewaschen. Das Auswässern dieser Stücke wurde in 4 Tagen, während welcher Zeit auch das Putzen und Scheeren vorgenommen wurde, ausgeführt. Es zeigte sich nun, dass die matt in die Wässer eingebrachten Hautstücke ein ganz verschiedenes Aussehen bekommen hatten und dass schon jetzt in ihnen die Qualität des spätern Leders erkannt werden konnte. Die Hautstücke waren gar nicht aufgegangen im Wasser mit Chlornatrium und Chlormagnesium, fast gar nicht in destillirtem Wasser, mässig in solchem mit den Bicarbonaten des Calcium und Magnesium, gut im Wasser mit Kohlensäure und mit schwefelsaurem Calcium, am besten aufgegangen im Wasser mit schwefelsaurem Magnesium. Zunächst scheint hieraus hervorzugehen, dass die Temperatur des Wassers allein keinen Einfluss auf die Haut hat, sondern nur insofern, als die höhere Temperatur die Entwickelung der Fäulnissorganismen begünstigt. Bemerkenswerth ist, dass die freie Kohlensäure — und in Folge dessen auch die Wässer, welche Bicarbonate enthalten — schwellend auf die Häute wirken. Dagegen schwellen die Chloride die Haut nicht; sie heben sogar die schwellende Wirkung der Säuren auf. Meerwasser ist daher für derartige Gerbereizwecke nicht brauchbar. Als vorzüglich gute Schwellsubstanzen für Häute ergeben sich dagegen das schwefelsaure Calcium und Magnesium. Hieraus erklärt sich auch die vortheilhafte Wirkung eines vorsichtigen Zusatzes von Schwefelsäure zu einem Wasser, welches viel Bicarbonate enthält. Die Schwellung der Proben erfolgte in Farben, welche aus den erwähnten Wässern angestellt wurden. Für die Angerbung wurde Birkenrinde mit destillirtem Wasser ausgezogen und davon jeder Farbe die gleichen Mengen allmälig verstärkt zugesetzt; ebenso wurde jeder Farbe dieselbe Menge reiner Milchsäure zugefügt. Nach der Schwellung und Anfärbung ergaben sich folgende Erscheinungen. Die Probestücke in Lösungen mit Chlormagnesium und Chlornatrium zeigten kaum Spuren von Schwellung, das aus kohlensaurem Wasser blieb unverändert, das aus destillirtem Wasser schwellte genügend, die aus kohlensaurem und schwefelsaurem Calcium und aus kohlensaurem Magnesium waren gut, das aus schwefelsaurem Magnesium war ganz prall und voll. Alle acht Proben wurden nun gemeinschaftlich zuerst mit Eichenlohe, später mit einem Gemisch aus Eichenrinde mit 30 Proc. Volonia versetzt und nun mit destillirtem Wasser abgetränkt. Die fertigen Leder, welche aus diesen Versuchen hervorgingen, waren ganz entsprechend den Eigenschaften, welche dieselben nach dem Wässern, respektive nach dem Schwellen zeigten. Den schönsten Schnitt hatte die Probe, welche mit schwefelsaurer Magnesia behandelt war; ihr zunächst stand die mit Kohlensäure. Die Proben mit destillirtem Wasser und mit Bicarbonaten waren von einander wenig verschieden, die geringste davon war die aus dem kohlensauren Kalk. Alle diese Leder waren sehr fest, voll, von schön geschlossenem Kern, glänzender glatter Schnittfläche. Die Proben aus Salz und Chlormagnesium waren dünner als die vorigen, verhältniss-

mässig weich, das Fasergewebe war feiner verfilzt als oben, auch lag der Narben nicht so geschlossen auf dem Kern, sonst waren sie aber nicht leer oder lappig. Die Charakteristik wurde somit dem Leder bereits beim Auswässern und in den Schwellfarben gegeben, und da sie durch Bestandtheile des Wassers hervorgebracht wurde, so findet dort, wenigstens bei Sohlleder, der Haupteinfluss des Wassers auf den Gerbeprocess statt. Wo bereits die eigentliche Gerbung mit concentrirten Gerbstoffbrühen eingetreten ist, verschwindet die sichtbare Wirkung der mineralischen Bestandtheile des Wassers.

Tramier[1]) sucht nach einem französischen Patente den Gerbeprocess dadurch zu beschleunigen, dass er neben der Gerbebrühe Kohlensäuregas anwendet, welches durch eine Brause unter die Häute geführt wird. Die Kohlensäure soll die Aufnahme des Gerbstoffs durch die Haut erleichtern. Lenoir[2]) sucht dasselbe durch Einleiten eines Stromes comprimirter ozonisirter Luft in die Gerbeflüssigkeit zu erreichen.

Im vorigen Jahresberichte[3]) referirten wir bereits in der Kürze über das von Fr. Knapp[4]) (in Braunschweig) herrührende Verfahren zum Gerben von Häuten mit Eisensalzen, welches sich namentlich auch auszeichnet durch die Kürze der Zeit, welche bei seiner Anwendung für den Gerbprocess nöthig ist. In dem von Knapp eingereichten Gesuche um ein deutsches Reichspatent ist die Erwartung ausgesprochen, dass diese Methode bestimmt sei, als *Ersatz der Lohgerberei* einzutreten. Die bisher übliche Methode des Reinmachens der Häute ist beibehalten, indessen sind sowohl das Garmachen wie die Zurichtung wesentlich abgeändert. Das Garmachen wird hierbei zur Mineralgerbung mittelst eines Eisenoxydsalzes von eigenthümlicher Zubereitung. Zur Darstellung dieses Eisensalzes setzt man zu einer siedenden Lösung von Eisenvitriol so viel Salpetersäure, als zur vollständigen Oxydation des Salzes erforderlich ist. Ist die Gasentwickelung vorüber, so fügt man umgekehrt zu der das Eisen nun als Oxyd enthaltenden Lösung wieder Eisenvitriol, bis das abermals auftretende Aufbrausen aufgehört hat. Die Lösung hat nun eine gelbrothe Farbe und eine mehr oder weniger syrupartige Beschaffenheit. Sie hinterlässt, langsam verdunstet, das trockene Eisenoxydsalz als einen klaren, durchsichtigen, tief rothgelben, in's Orange spielenden Firniss. In diesem Zustand besitzt das basisch schwefelsaure Eisenoxydsalz wesentlich verschiedene Eigenschaften gegen das nach der Angabe chemischer Lehrbücher dargestellte oder im Handel vorkommende Prä-

1) Tramier, Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVIII Nr. 1 p. 48.
2) Lenoir, Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVIII Nr. 12 p. 575.
3) Vergl. Jahresbericht 1876 p. 1075 (ferner 1858 p. 535 und 1855 p. 352).
4) Fr. Knapp (D. R. P. Nr. 444. Vom 21. Juli 1877 ab. Klasse 28. „Darstellung von Eisensalzen für die Zwecke eines neuen Gerbeverfahrens, die Ausführung dieses Verfahrens und die bei demselben zur Anwendung kommenden Apparate").

parat. Das letztere gibt keine syrupartige Lösung, ist von gelblichbrauner Farbe und zersetzt sich in concentrirter wässeriger Lösung beim Kochen, während das nach oben beschriebener Methode dargestellte Präparat sich selbst als Lösung von 30 bis 40° B. unzersetzt kochen lässt. Ausserdem wird das Knapp'sche Eisensalz von der thierischen Haut bedeutend reichlicher aufgenommen.

Zum Behufe des Garmachens werden die Blössen einfach in die kaltgewordene und passend concentrirte Lösung des Salzes eingehängt. Je nach der Stärke der Häute oder Felle ist die Gare in 2, höchstens 4 Tagen erreicht. Bewegen der Häute, Versetzen etc. sammt allen damit verbundenen Zwischenarbeiten fällt weg. Nach diesem Gerben wird die Haut mit Fetten in gelöster Form und mit sogenannter Eisenseife behandelt. Mit den gelösten Fetten wird das Leder, nachdem es auf den passenden Trockengrad gebracht ist, getränkt. Das Einschmieren des Leders mit der Hand fällt gänzlich fort, ebenso das Aushängen der Häute in der Trockenstube, das Walken in der Trommel und das Abstossen des überschüssigen Fettes. Zu den Fettlösungen sollen sich auch Stearin und Paraffin eignen. Die sogenannte Eisenseife wird dadurch hergestellt, dass Seifenlösungen mit der Lösung des Knapp'schen Eisensalzes versetzt werden, wobei sich die Eisenseife in unlöslicher Form ausscheidet. Diese Eisenseife wird nun mit oder ohne Zusatz von Fett-Emulsionen in einem eigens construirten Walkfasse in die Haut hineingearbeitet.

Als neu und eigenthümlich werden hervorgehoben:

1. die Präparation der Eisenoxydlösung, insbesondere die Behandlung des durch Salpetersäure oxydirten Eisenvitriols mit einem weitern Zusatz von diesem Salze;
2. die Behandlung der Häute oder Felle mit der Eisenlösung und den Fettlösungen;
3. der Gebrauch von Stearin und Paraffin zu dem beschriebenen Zweck;
4. die mit einem Ventilator verbundene Walktrommel, durch welche während des Betriebes ein Luftstrom geht;
5. die erwähnte Eisenseife und ihre Anwendung.

Die Versuchsarbeiten mit dem neuen Verfahren werden voraussichtlich bald beendet sein, schon jetzt aber liefert dasselbe Resultate, welche zu den besten Erwartungen berechtigen.

Aus einem Berichte von E. Gottfriedsen entnehmen wir über die Eisengerberei noch Folgendes: Was zunächst die Kosten anlangt, so können, da nur ein fortlaufender Betrieb im Grossen die für eine durchaus genaue Calculation nöthigen Daten mit aller Sicherheit liefern kann und ein solcher bis jetzt nicht vorliegt, die folgenden Berechnungen nicht auf volle Genauigkeit Anspruch machen, sondern nur einen allgemeinen Ueberblick geben. In denselben ist davon ausgegangen, dass in 1 Kilo Leder durchschnittlich 450 Grm. Gerbstoff enthalten sind und sind die Kosten des letztern nach den durchschnittlich in der Versuchsstation zu Braunschweig bezahlten Preisen berechnet. Danach kostet

die Herstellung von 1 Kilo eisengarem Leder an Verbrauch von Eisensalz circa 30,31 Pfg., nämlich 450 Grm. Gerbstoff à 67,36 Pfg. pro 1 Kilo. Eine vergleichende Berechnung der Lohgerbung in Deutschland im Verhältniss zur Eisengerbung wird sich demnach wie folgt stellen, unter der Annahme gleichen Gewichtsrendements, wie auch gleicher Ansätze für Arbeitslöhne, Zinsen, Geschäftsspesen etc., jedoch mit dem Unterschied, dass die Procentsätze (wie untenstehend erläutert) bei der Eisengerbung auf $^1/_{10}$ Jahr berechnet sind.

In den nachfolgenden Calculationen *deutscher Gerbung* ist angenommen, dass 100 Kilo Buenos-Ayres-Salzhaut an fertigem Leder 70 Kilo ergeben. Der Verbrauch an Lohe ist sehr niedrig berechnet mit 3,50 Kilo Lohe auf 1 Kilo Rohgewicht Salzhaut oder, bei obiger Annahme von 70 Proc. Gewichtsrendement, mit 5 Kilo Lohe für die Herstellung von 1 Kilo Leder. Das Eisensalz ist berechnet unter der oben erwähnten Voraussetzung, dass im fertigen, durchaus trockenen Leder 50 Proc. wasserfreier Gerbstoff enthalten sind, also auf 70 Kilo Leder 45 Proc. = 31,5 Kilo Eisensalz. Wo diese Voraussetzung nicht zutrifft, also die Quantität des verbrauchten Gerbstoffes grösser oder geringer ist, da wird natürlich auch das Gewichtsrendement ein anderes sein.

	In Deutschland	
	Lohgerbung Mark	Eisengerbung Mark
100 Kilogrm. Buenos-Ayres-Walzhaut à 1,50 Mark pro Kilogrm.	150,00	150,00
350 Kilogrm. Lohe à 16 Mark pro 100 Kilogrm.	56,00	
Gewichtsrendement 70 Kilogrm., hiervon 45 Proc. = 31,5 Kilogrm. Gerbstoff à 67,36 Pfg.		21,21
Arbeitslöhne	12,00	12,00
	218,00	183,21
Zinsen auf obige Auslagen 5 Proc. pro Jahr	10,90	
" " " " " " " f. $^1/_{10}$ Jahr		0,92
Zinsen des Anlagekapitals, Amortisation, Reparaturen und Geschäftsspesen 8 Proc. pro Jahr	17,44	
Zinsen des Anlagekapitals, Amortisation, Reparaturen und Geschäftsspesen 8 Proc. p. Jahr f. $^1/_{10}$ Jahr		1,46
	246,34	185,59

Unterschied zu Gunsten der Eisengerbung = 24,66 Proc.

Eine Durchschnittscalculation *französischer* Gerbung, welche frische Haut betrifft und davon ausgeht, dass aus 100 Kilo grüner Haut durchschnittlich 46 Kilo Leder erzielt werden, und ferner, dass man hierzu an Lohe ca. 3 Kilo auf 1 Kilo grüner Haut verbraucht, ergibt die Kosten der Lohgerbung für 100 Kilo grüner Haut zu 186,45 Frcs., dagegen die der Eisengerbung zu 139 Frcs., also 25,51 Proc. Unterschied zu Gunsten der letztern.

In ähnlicher Weise ergibt ein Vergleich der in der englischen Gerberzeitung[1]) gegebenen Berechnung der Herstellung von 1 engl.

1) Tanner's and Currier's Journ. 1877 Nr. 94.

Pfd. Leder aus Buenos-Ayres-Salzhäuten (den Einkauf der letzteren zu $8^1/_2$ d., das Gewichtsrendement zu 70 Proc., den Verbrauch von Lohe zu $5^1/_2$ Pfd. für die Herstellung von 1 Pfd. Leder und endlich die Zinsen etc. für 8 Monate angenommen) 22,84 Proc. Unterschied zu Gunsten der Eisengerbung gegen die Lohgerbung in *England*. Dasselbe Journal gibt eine, nach Angabe des Verf.'s niedrig gegriffene, Berechnung von *Hemlock-Gerbung*. Dieselbe geht von trockenen Buenos-Ayres-Häuten aus, nimmt ein Rendement von 100 trockener Haut zu $^{140}/_{144}$ Leder an, den Verbrauch an Hemlock-Rinde zu 10 Pfd. für die Herstellung von 1 Pfd. Leder, einen Durchschnittskostenpreis der trockenen Buenos-Ayres-Haut von 25 Cents pro Pfd. und einen Preis der Hemlock-Rinde von 6,72 Dollar pro Ton. Unter Voraussetzung eines gleichen Gewichtsrendements und gleicher Arbeitslöhne, ferner der Zeitdauer von 8 Monaten für Hemlock-Gerbung und mit der Annahme des für amerikanische Verhältnisse äusserst niedrigen Zinsfusses von 6 Proc. pro Jahr ergibt sich ein Unterschied zu Gunsten der Eisengerbung von 10,31 Proc. In einer Berechnung der Hemlock-Gerbung in einer französischen Gerberzeitung 1) ist das Rendement auf 46 Kilo Leder pro 100 Kilo grüner Haut angenommen. Der Durchschnittsverbrauch von Hemlock-Lohe ist jedoch im Verhältniss hierzu ausserordentlich niedrig angeschlagen, nämlich mit ca. 6,52 Kilo Rinde für die Herstellung von 1 Kilo Leder. Die Angaben amerikanischer Fachblätter ergeben durchschnittlich einen Verbrauch von ca. 10 Kilo Lohe auf 1 Kilo Leder, welche Ansicht auch in deutschen Fachzeitungen vielfach niedergelegt ist. Selbst aber bei dem oben erwähnten geringen Verbrauch von Hemlock-Rinde ist die Eisengerbung überlegen in Folge der kurzen Zeitdauer der Fabrikation und zwar ergibt sie noch einen Vortheil von 5,15 Proc.

Bei allen vorstehenden Berechnungen sind für die Gerbung mit vegetabilischen Stoffen die Kostenpreise des grossen mit allen Hilfsmitteln arbeitenden Betriebes zur Richtschnur genommen, für die Kostenanschläge der Eisengerbung dagegen sind genau die in Braunschweig für die Rohstoffe, und zwar beim Einkaufe von kleinen Partien, bezahlten Preise zu Grunde gelegt. Selbstverständlich werden sämmtliche Rohstoffe im fabrikmässigen Betriebe wesentlich billiger zu beschaffen sein, als dies in der Versuchsstation möglich war. Die Arbeitslöhne sind mit gleichen Ansätzen bei der Eisengerbung wie bei der Lohgerbung veranschlagt. Die letztere erfordert weit mehr Arbeit für das eigentliche Gerben, namentlich zum Versetzen der Häute. In ersterer wird mehr Arbeit für die Zurichtung in Anspruch genommen. Aus der Thätigkeit der Braunschweiger Versuchsstation, in welcher nach mannichfach wechselnder Richtung gearbeitet werden musste, lassen sich genaue Angaben betreffs einer Calculation des Arbeitslohnes pro Haut nicht machen. Voraussichtlich wird jedoch in der Praxis die Rechnung für

1) Halle aux Cuirs 1877 Nr. 13.

die Eisengerbung noch günstiger ausfallen. Zinsen und Spesen sind in beiden Calculationen zu 5, respective 8 Proc. berechnet und zwar in der Eisengerbung pro $^1/_{10}$ Jahr. Es ist also angenommen, dass eine Haut durchschnittlich etwa in 36 Tagen fertig gestellt wird. Hiervon sind für das Garmachen an sich 5 Tage, für das Trocknen, die Nebenarbeiten und Zurichtung 15 bis 20 Tage, zusammen durchschnittlich 20 bis 25 Tage gerechnet. Die übrige Zeit würde auf das Reinmachen der Haut fallen, also das Schwitzen, respective Kalken, Abhaaren, Abfleischen, Streichen etc. Inwiefern eine Abkürzung der Zeit stattfinden kann, wird, abgesehen von Verbesserungen der Praxis in Betreff der Gerbemethode, von der Dauer der Arbeiten des Reinmachens abhängen.

Die Vortheile der Eisengerbung, soweit solche in der schnellen Wirkung des Gerbstoffes, also der hierdurch bedingten Zeitersparniss, und in dem niedrigen Preise desselben liegen, sind in den Calculationen ausgedrückt. In der Praxis werden jedoch noch anderweitige Vortheile in Betracht kommen, welche sich augenblicklich einer genauen Berechnung entziehen. Dieselben bestehen im Wesentlichen in Folgendem:

a) In der Eisengerbung lässt sich der Betrieb mit geringerm Anlagekapital herstellen, als solches in der Gerbung mit vegetabilischen Stoffen erforderlich ist. Letztere ist gezwungen, ihren Bedarf an Gerbstoff zu gewissen Zeiten des Jahres einzukaufen und bedarf daher entsprechender Räumlichkeiten zum Aufspeichern desselben, wie für die weitere Behandlung und Vorbereitung der Rinde. Die Eisengerbung dagegen, welche sich den nöthigen Gerbstoff zu jeder Zeit in beliebigen Partien verschaffen kann, kommt mit verhältnissmässig geringeren Räumlichkeiten aus. Eine Ersparung von Raum und Anlagekapital erfolgt ausserdem durch den Wegfall der Gruben, welche in der Eisengerbung durch eine ungleich geringere Anzahl von Kasten oder ähnlichen Gefässen ersetzt werden.

b) Wie in Betreff des Anlagekapitales, so ist auch hinsichtlich des Betriebskapitales die Eisengerbung günstiger gestellt, als die Lohgerbung. Eine annähernde Uebersicht der Ersparung an Zinsen auf Auslagen für die rohe Haut und die angewendete Lohe ist in den Calculationen gegeben. Dagegen ist in denselben nicht in Rechnung gebracht, dass bei der Lohgerbung noch Zinsen auf Auslagen für die Rinden von der Zeit des Einkaufes bis zum Zeitpunkte der Verwendung, ferner Assecuranz und ähnliche Kosten in Betracht kommen, welche in der Eisengerbung entweder ganz wegfallen, oder auf ein Geringes reducirt werden.

c) Die Eisengerbung arbeitet mit einem von Ort und Zeit unabhängigen Gerbstoffe, welcher in jedem Lande und zu jeder Zeit leicht und billig hergestellt werden kann. Die Kulturen dagegen, von welchen die Gewinnung des für die Lohgerbung nöthigen Gerbstoffes abhängt, bedürfen neben ausgedehntem Flächenraum jahrzehndelanger Entwickelung. Es ist hier nicht der Ort, die vielen für die Lohgerberei höchst ungünstigen Verhältnisse zu besprechen, welche nach und nach

die Beschaffung der nöthigen Rinde immer schwieriger machten und voraussichtlich in Zukunft eher anwachsen als sich vermindern werden. Indessen mag darauf hingewiesen werden, dass selbst bei einer Verminderung des Rindenverbrauches in Folge der Einführung eines neuen Gerbstoffes schwerlich eine bedeutende Ermässigung der Rindenpreise eintreten wird, da man in solchem Falle den Schälwaldbetrieb abändern und somit durch die grössere Gewinnung von Nutzholz auch den Interessen anderer Industriezweige mehr als bisher entsprechen wird. Es kommt hinzu, dass in den Ländern, welche zur Zeit noch Ueberfluss an Gerbstoff besitzen, im Allgemeinen ein Ersatz nicht im Verhältniss zum Consum stattfindet, so dass auch dort allmälig anwachsende Schwierigkeiten für die Gerber zu erwarten sind. Alle vorliegenden Verhältnisse bedingen jetzt Schwankungen und vielfache Steigerungen der Rindenpreise, haben dieselben zum Theil auf eine ausserordentliche Höhe hinaufgeschraubt (z. B. in einigen Gegenden Deutschlands bis zu 9 Mark pro Ctr.) und konnten trotz bedeutender Anstrengungen von Seiten der Gerber bis jetzt so wenig geändert werden, wie dies wohl in Zukunft möglich sein wird. Der Eisengerbstoff aber, welcher aus einem überall vorhandenen und fast unerschöpflichen Rohmaterial hergestellt ist, wird sich voraussichtlich stets in annähernd gleichem Werthe halten.

d) Bei der grossen Veränderlichkeit der vegetabilischen Gerbstoffe und ihrer Neigung zu chemischen Umsetzungen ist der Werth derselben in der Zeit wandelbar. Schon bei der Rindenschälung können die Einflüsse ungünstiger Witterung die Rinde verschlechtern, und bei dem unvermeidlichen langen Aufspeichern verliert die Lohe wohl stets an Gerbstoffgehalt. Von diesen Uebelständen ist die Eisengerbung völlig frei. Ein fernerer Mangel der Lohgerbung liegt darin, dass der Gerbstoffgehalt der Lohrinden, der Eichenlohe in erster Linie, bis jetzt leider nicht mit einigermaassen genügender Sicherheit zu bestimmen ist. Das zur Eisengerbung dienende Material ist dagegen seinem Werthe nach mit aller Genauigkeit bestimmbar und beständig, um so mehr als seine leichte Herstellung des langen Aufbewahrens von Vorräthen überhebt.

e) Vielleicht der wichtigste Vortheil der neuen Gerbemethode liegt in der klaren sichern Beurtheilung des Geschäftsganges, welche der rasche Umsatz des Kapitales ermöglicht. Es wird hierdurch das in der jetzigen Fabrikation erhebliche Geschäftsrisico auf ein verhältnissmässig geringes herabgedrückt. In schwierigen Zeiten wird bei jetziger Gerbemethode häufig überhaupt keine Berechnung möglich sein, denn in dem langen Zeitraum von, gering gerechnet, 8, oft aber 12 bis 18 Monaten ist die Möglichkeit von Zwischenfällen aller Art gegeben, welche die Lederpreise beeinflussen können, jedoch nicht vorauszusehen waren, als die rohe Haut in Arbeit gegeben wurde. Sobald aber zwischen dem Beginn und Abschluss der Fabrikation nur ein Zeitraum von wenig mehr als einem Monat liegt, wird meistens eine durchaus sichere, geschäftliche Berechnung möglich sein, welche mit einem Schlage dem ganzen Betrieb eine verlässliche Grundlage gibt. Es ist hier noch daran

zu erinnern, dass die neue Gerbemethode eher in den Stand setzt, momentan günstige Chancen für den Einkauf grosser Partien von rohen Häuten zu benutzen, als die frühere, da man in letzterer zugleich auf die Beschaffung des Gerbstoffes Rücksicht zu nehmen hatte.

f) Die Eisengerbung benutzt zum Garmachen einen Körper von bekannter chemischer Zusammensetzung, während bekanntlich die Lohgerbung, zumeist die mit Eichenrinde, es mit einem Gerbstoffe zu thun hat, welcher chemisch bisher nur unvollkommen nach seinen Eigenschaften bekannt und definirt ist. Hieraus folgt für die Eisengerbung im laufenden Betriebe die Möglichkeit einer correktern technischen Statik, als solche in der jetzigen Lohgerberei durchführbar ist. Auch liegt es nahe, dass die Arbeiten mit dem bekannten Körper in der Praxis eher zu Verbesserungen in der Anwendung desselben führen, als diejenigen mit dem nur halb erforschten Gerbstoffe.

g) Das Produkt der Eisengerbung ist wasserfest, d. h. das Wasser entzieht dem eisengaren Leder, auch bei beliebig langer Einwirkung, keinen Gerbstoff oder doch nur unwesentliche Theile desselben. Hierbei sind wasserfeste und wasserdichte Leder wohl zu unterscheiden. Während z. B. ein für Schuhwerk brauchbares Leder eine möglichst wasserfeste Gerbung besitzen muss, so ist es doch nicht die Aufgabe, gleichzeitig ein durchaus wasserdichtes Leder herzustellen. Letzteres würde nicht die für die Gesundheit des Fusses nöthige Porosität besitzen. In der Gerbung mit Eisensalzen wird neben grosser Wasserfestigkeit diese Porosität dem Leder erhalten.

h) In Betreff der Dauerhaftigkeit des Leders sind vielfache Versuche mit durchaus günstigem Resultate gemacht worden. Es scheint nach denselben unzweifelhaft, dass das eisengare Leder mindestens dieselbe Widerstandsfähigkeit besitzt wie gutes, lohgares Leder aus leistungsfähigen Fabriken. Hierbei ist zu erwähnen, dass in der Braunschweiger Versuchsstation seit längerer Zeit ohne alle Beihilfe von gelernten Gerbern gearbeitet wurde. Die Herstellung des Leders ist demnach durch gewöhnliche Arbeiter ohne Zuthun von Fachleuten erfolgt. Ohne Zweifel werden die Erfahrungen der Letzteren, sobald sie der neuen Gerbemethode zu Gute kommen, vielfache Verbesserungen zu Wege bringen können. Bei Beurtheilung des jetzigen Standes der Fabrikation ist ausserdem zu berücksichtigen, dass in den dritthalb Jahren der Dauer der Arbeiten die neue Gerbemethode zwar in allen Grundzügen festgestellt ist, aber die laufende Praxis mit der Zeit unzweifelhaft Vieles verbessern wird, sowohl in Bezug auf die Anwendung des Gerbstoffes, wie auf die Güte des Fabrikates.

Die Arbeiten der Braunschweiger Versuchsstation, welche im Wesentlichen darauf ausgingen, ein für die Praxis glatt und leicht anwendbares Verfahren festzustellen, konnten sich nicht eingehend mit einer Controle der erzielten Gewichtsresultate befassen. Ein genauer Vergleich zwischen den Gewichtsresultaten der Lohgerberei und denjenigen der Eisengerbung wird sowohl erschwert durch die Ungleichheit

der einzelnen Häute, wie auch durch die Unsicherheit in den Angaben über die durchschnittlich in der Lohgerberei erzielten Gewichte, welche Angaben ausserordentlich verschiedenartig lauten. Einen durchaus sichern Vergleich würde ein Versuch ergeben, bei welchem man eine Sohlhaut in genau gleiche Theile schnitte und je einen Theil mit Lohe, respective mit Eisen gerbte; doch hat dieser Versuch bei dem langen Zeitraum, welchen die Lohgerbung für die Fertigstellung erfordert, bis jetzt nicht ausgeführt werden können. Gleichfalls ist es nicht möglich, bei der verhältnissmässig geringen Anzahl von Häuten, welche in der Versuchsstation gegerbt wurden, und vor Allem bei den zahlreichen Abänderungen in der Manipulation zum Behuf der Auffindung der zweckmässigsten Gerbemethode aus der Durchschnittsziffer der erzielten Gewichte ein sicheres Resultat zu entnehmen. Nach den bisherigen Erfahrungen ist es jedoch nicht zweifelhaft, dass in der Eisengerbung ohne Schwierigkeit das gleiche Gewicht, welches die Lohgerbung liefert, erzielt werden kann. Da nun die Arbeiten im Grossen den erwähnten, genauen Vergleich nicht liefern konnten, so hat man in Anbetracht der Wichtigkeit des Gegenstandes einen Vergleich mit der Lohgerbung in der Art durchgeführt, dass man das Gewicht von Lederabschnitten gleichen Flächen- und gleichen Kubikinhaltes, unter der Voraussetzung gleichen Trockengrades, bestimmte. Folgendes sind die Resultate dieser Vergleichung für Sohlleder:

		100 Quadratcentim. wiegen	100 Cubikcentim. wiegen
Eisengares Leder (Sohlleder)	Nr. 1	103,30 Grm.	94,44 Grm.
„ „	„ 2	93,59 „	109,10 „
„ „	„ 3	91,52 „	86,84 „
„ „	„ 4	68,01 „	104,75 „
„ „	„ 5	80,33 „	107,15 „
„ „	„ 6	77,98 „	111,45 „
„ „	„ 7	76,93 „	96,14 „
„ „	„ 8	75,10 „	107,30 „
Lohgares englisches Sohlleder	„ 9	95,10 „	88,40 „
„ „ „	„ 10	94,23 „	92,20 „
„ „ „	„ 11	45,79 „	76,30 „
Lohgares Trier Sohlleder	„ 12	52,91 „	88,20 „

Das eisengare Leder ergibt demnach kein geringeres Gewicht, durchschnittlich sogar pro Kubikcentim. ein Uebergewicht über dasjenige des lohgaren Leders. Die vorstehenden Ausführungen beziehen sich natürlich zunächst auf die Fabrikation der schweren Leder, namentlich der Sohl- und Maschinenriemenleder, doch würde Vieles auch für die Oberlederfabrikation zutreffen. Auch liegen bereits Erfahrungen vor, dass die Eisengerberei ebenfalls für Sattlerleder, Maschinenriemen, Glacéhandschuhleder, Kalbkid etc. sich eignet[1]). — Ueber die Eisengerbung theilt auch Fol[2]) (Direktor der Versuchsstation für Leder-

1) Die Knapp'sche Eisengerbung ist ausführlich beschrieben Dingl. Journ. CCXXVII p. 86 und 185.

2) Fol, Industrie-Blätter 1877 Nr. 17 p. 186; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 476.

industrie in Berlin) die Ergebnisse seiner Versuche mit, die zum Theil bis zum Jahr 1875 zurückgehen, wo Verf. noch keine Kenntniss des Knapp'schen Verfahrens besass. —

Kittary [1]) bringt Nachrichten aus authentischen Quellen über die Fabrikation von Juchtenleder in Russland. Wenn Dicke, Dichtigkeit, Festigkeit und Gewicht die verlangten Eigenschaften eines Sohl- und Rindsohlleders sind, bestimmen dagegen ganz verschiedene Eigenheiten ein wirklich gutes Juchtenleder: dasselbe muss nämlich im Allgemeinen weich, elastisch und leicht sein. Diese Bedingungen werden erfüllt durch Häute von jungen Kühen und Kälbern, welche stets dünner, schmiegsamer und leichter sind als die Häute von alten Ochsen und grösseren Kühen. Unter Färsenhäuten versteht man die Häute von Kühen, welche bereits gekalbt haben. Zu dieser Gattung gehören auch die Häute von jährigen Schlachtochsen. Jüngere Kühe und Ochsen aber, welche über dem Kälberalter sind, geben das sogenannte Rindleder (Bittlinge), welches bei der Fabrikation von weichem Leder zu den Färsen- (Bittlingen-) Häuten gerechnet wird. Das aus obigem Material erzeugte Leder, ausser dem Rind- und Kalbleder, ist in Russland und auswärts unter dem Namen Färsen — Russischleder bekannt, um es von russischem Rossleder zu unterscheiden. Der wohlbekannte hohe Ruf, dessen sich dieses Leder im Ausland erfreut, und das bereits im 16. Jahrhundert bis 100,000 Puds (über 1,500,000 Kilo) jährlich ausgeführt wurde, beruht nicht auf der Qualität der Haut, sondern auf dem Birkentheer und Fischthran, mit welchem das russische Leder imprägnirt wird. Das beste Rohmaterial soll von Perm, Wjatka und Kasan kommen. In den Centralgouvernements, besonders aber in den südlichen und den der Steppen, ist die Haut voll Schwären (Löchern), die durch den Stich der Bremse *(Oestrus bovis)* verursacht sind, welches Insekt in den Rücken der Thiere seine Eier legt, aus denen sich die Larven entwickeln und durch die Haut fressen. Die Produktion in den verschiedenen Gouvernements des europäischen Russlands ist folgende:

200,000—300,000	Häute in den Gouvernements	Wjatka, Kasan, Perm und Twer;
100,000—200,000	„ „ „ „	Orel, Moskau, Woronesch, Nischni-Nowgorod, Orenburg und Saratoff;
50,000—100,000	„ „ „ „	Kurks, Witebsk, Ufa, Petersburg, Smolensk und Kostroma;
25,000— 50,000	„ „ „ „	Kaluga, Tschernigoff, Wladimir, Tscharkow, Rjasan, Pakoff, Tula, Wolhynien, Pultawa, Samara, Simbirsk und Jarosslaff;
10,000— 25,000	„ „ „ „	Kieff, Tamboff, Wologda, Liwonien, Minks und Podolien;

die übrigen Gouvernements produciren weniger als 10,000 Häute Juchten.

1) Kittary, Der Gerber 1876 p. 542; Dingl. Journ. CCXXIII p. 270; Industrie-Blätter 1877 Nr. 18 p. 128.

Es gibt verschiedene Gattungen Juchten; doch ist die Herstellungsweise bei allen gleich, und der Unterschied ergibt sich blos durch die ausfertigende Bearbeitung. Die charakteristischen Punkte von dessen Erzeugung sind folgende: Die rohen oder geweichten Häute werden entweder in eine einfache Kalklauge oder in Aschenlauge gebracht und verbleiben so lange in dem Gefäss, bis das Haar leicht lässt. Das Haar wird dann auf gewöhnliche Weise entfernt und die Häute wieder in die Schwellbottiche geworfen. Hierauf werden sie zunächst entweder im fliessenden Wasser abgespült, oder in Trommeln oder Walkfässern gewalkt und aus einander gebracht, d. h. die Fleischseite wird gereinigt, geglättet und die Narbenseite mit dem Steine gestossen, indem die Häute in der Zwischenzeit mit den Füssen getreten, oder mit dem Stämpfel geschlagen und in den Trommeln etc. gereinigt werden, um soviel als möglich die Reste von Asche oder Kalk zu beseitigen. Durch diese sorgfältige Behandlung wird dieses Leder von dem Rindsohlleder unterschieden, bei welchem oft der ganze Process auf Reinigung der Fleischseite und auf dem Auswaschen beruht. Die nächste Operation hat den Zweck, den Kalk gänzlich wegzuschaffen und die Haut für die eigentliche Gerbung vorzubereiten. Ein Brei von Hafermehl und warmem Wasser wird in einem sogenannten Mehlbreibottich angemacht und die Häute darin 6 bis 7 Stunden eingelassen und bei einer steten Temperatur von etwa 25° fortwährend gewendet; es tritt Gährung ein und Säure zieht die letzten Reste von Kalk aus. Dies ist die älteste und allgemeinste Behandlungsweise; aber es gibt auch Gerbereien, welche den Kalk auf andere Weise herausbringen und die Häute durch Hunde- und Taubenmist weich machen. Die Gerbung von Juchtenhäuten beginnt nicht immer sofort mit dem Lohstreuen. Vorher werden sie mit schwachen Eichenlohbrühen behandelt, was gewöhnlich in offenen Gefässen stattfindet. In Fabriken, welche auf Vervollkommnung Anspruch machen, deren es eben wenige gibt, sind Apparate mit Drehschaufeln angebracht, mit welchen nicht nur das erste Gerben ausgeführt wird, sondern auch der ganze Process bis zum Lohstreuen. Man hat auch Schwefelsäure, wie bei Sohlleder, in einzelnen Fabriken angewendet; doch hat die Erfahrung gezeigt, dass dadurch das Leder im Lagern seine Dauerhaftigkeit verliert. Die gegerbten Häute werden, nachdem sie ausgewaschen sind, als weisses, rothes und schwarzes Juchten- (Russisch-) Leder sortirt. Zu *weissen* Juchten werden die besten Häute mit den wenigsten Schäden an der Haar- und Fleischseite gewählt, theils weil in Folge des Mangels an Farbe alle Schäden auf der Narbenseite sichtbar werden, theils auch weil das Leder vorzüglich für Soldatenfusszeug verwendet wird, wofür Häute mit solchen Mängeln nur sehr selten übernommen werden. Die weitere Bearbeitung des weissen Juchten nach der Gerbung besteht darin, dass die Haarseite mit Birkentheer und Seehundthran eingerieben und die Häute zum Trocknen aufgehängt werden. Der *rothe* Juchten wird in derselben Weise bearbeitet, mit einer Lösung von Alaun, jedoch die Häute nach dem Trocknen bestrichen und die Narben-

seite mit rothem Sandelholz gefärbt. Zu *schwarzem* Juchten erhalten nach dem Gerbeprocess die gewaschenen, aber noch nicht getrockneten und mit einer fetten Substanz bestrichenen Häute auf der Narbenseite eine Behandlung mit Alaun und dann mit einer fast siedenden Lösung von blauem Sandelholz; zuletzt wird zur Fixirung der Farbe eine Auflösung von Eisenvitriol darüber gegossen. Manche Fabriken jedoch vermeiden diese gefährliche Fixirung und nehmen einen Aufguss von Kwas (ein dem Bier ähnliches russisches Nationalgetränk) auf rostiges Eisen, d. i. essigsaures Eisenoxyd. Die gefärbten Häute erhalten auf der Haarseite sofort nach dem Färben einen Anstrich von Birkentheer und Seehundthran, in dem Verhältniss von etwa 250 Grm. von jedem per Haut; das sogenannte Theerleder erhält das Doppelte. Diese behandelten Häute werden dann getrocknet. Die letzte Bearbeitung der obengenannten Juchtensorten ist überall gleich und enthält eine Reihe von Manipulationen, welche sich nur im Detail unterscheiden, mehr besonders in deren letztem Zustand, welcher von dem Verlangen des Handels und den örtlichen Gewohnheiten abhängt. Das Ziel dieser Manipulationen ist, das Leder weich und egal zu machen, und wird in folgender Weise bewirkt. Nach dem Trocknen werden die Häute leicht benetzt, um sie weicher und für die Bearbeitung geeigneter zu machen und dann auf einem stumpfen Reck gewalkt. Dies ist die erste Manipulation des Weichmachens. Die Häute werden dann gesalzt, welche Operation die überflüssige Dicke entfernt, und dann auf einem scharfkantigen Reck gewalkt. Diese beiden Arbeiten werden abwechselnd so lange fortgesetzt, bis die Häute ganz egal und ganz weich sind, um ihnen die gewünschte Form zu geben. Diese wird bewirkt durch Walzen mit dem Krispelinstrument, durch Glätten der Narbenseite, welche schliesslich entweder grob oder fein chagrinartig, oder erbsenartig, oder gezogen, oder mehr und weniger glatt und glänzend erscheint. Hierauf werden die Häute gewöhnlich leicht mit Seehundthran und Talg eingerieben, das Sattlerleder ausgenommen, das schwarze Theerleder wird an der Narbenseite gut mit einer Mischung von Theer und Fett geschmiert. Es ist zu bemerken, dass Häute, welche im Handel per Stück verkauft werden, nur mässig mit Fett gesättigt und gut gefalzt und getheert sind; werden sie jedoch nach Gewicht verkauft, so sind sie, um mehr Gewicht zu machen, mit Fett tüchtig eingeseift und wenig gefalzt. Der weisse Juchten wird, wie erwähnt, mehr für Militärfussbekleidung verwendet. Er ist auf der Narbenseite glatt gearbeitet in den Fabriken von Sibirien und am Ural, fein chagrinirt in den Gouvernements von Kasan, Perm, Wjatka, grob chagrinirt in Centralrussland. Weisser Juchten wird auch zu Cartouchen, Lackhelmen, verschiedenem Riemenzeug, zu Armeezwecken, zu Kummetkappen für die Cavallerie, für Geschirre, Koffer und andere Zwecke verwendet. Es wird ebenso von Leder-Lackirfabriken gekauft, um verschiedene Lackleder (Verdeckleder) davon zu machen. Der feine Narben, abgenommen und durchgefärbt, wird von Buchbindern als Hutleder und für leichtes

Schuhzeug gebraucht. Rother Juchten, weiss chagrinirt, wird für verschiedene Zwecke nach Spanien und Westeuropa exportirt, nach letzterem in beträchtlichen Quantitäten, wo es zu verschiedenen Galanteriewaaren verarbeitet wird, worin besonders Wien berühmt ist. Es dient auch für Cavallerie zu Pferdezügeln. Der eigenthümliche Juchtengeruch kommt von der Mischung von Birkentheer [1]) und Fischthran, der tüchtig eingerieben wird. Schwarzer Juchten wird entweder geglättet und dient zu Pferdegeschirren, Koffern, Wagenverdecken u. s. w., oder noch rauh chagrinirt und dient dann denselben Zwecken, aber mehr für Stiefel und Schuhe der niederen Volksklassen, oder es geht auf der Narbenseite in parallelen Linien gekreuzt, besonders auf die Märkte Asiens. —

Essigsaure Thonerde wird von Neuem [2]) als Ersatz für Alaun in der Weissgerberei empfohlen [3]). Die essigsaure Thonerde, welche in Lösung in den Handel kommt, findet in der Weissgerberei an der Stelle des Alauns vortheilhafte Verwendung. Die essigsaure Thonerde scheidet sich nicht krystallinisch in dem Leder aus wie der Alaun und lässt in Folge dessen ihre Anwendung die vom herausgetretenen Alaun kommenden Flecken vermeiden; ausserdem ist die Abwesenheit von Schwefelsäure dem Leder sehr günstig; und da die essigsaure Thonerde sich mehr oder weniger im Leder zersetzt, indem basische Salze oder sogar freie Thonerde gebildet werden, so ist die Gerbung mit diesem Salz eine ächtere als mit dem leicht löslichen Alaun.

Seitdem Fr. Knapp 1866 [4]) dargethan, dass in der Weissgerberei das Hauptagens des Eidotters das darin enthaltene Oel ist, hat es an Vorschlägen nicht gefehlt, ein anderes Oel ebenso fein vertheilt zu gleichem Zwecke zu verwenden. In neuerer Zeit schlägt nun C. Sadlon [5]) vor, eine Oelemulsion mittelst Chlorhydrin [6]) herzustellen, aus welcher die Haut ebenso schnell die Gerbstoffe der Nahrung in sich aufnimmt und ein ebenso schönes Leder gibt als bei Anwendung von Eidotter. Bei dem hohen Preise des Chlorhydrins ist dessen Anwendung vor der Hand nicht vortheilhaft. So viel steht fest, dass die hier und da von Praktikern ausgesprochene Meinung, dass in dem Eidotter neben dem Oel auch noch das Eiweiss wirksam sei, eine entschieden irrige ist.

---

1) Nach Louginine (Jahresbericht 1869 p. 711) ist es das Birkenphenol, welches dem Juchtenleder den eigenthümlichen Geruch ertheilt.

2) Deutsche Gerber-Zeit. 1877 p. 201; Industrie-Blätter 1877 Nr. 38 p. 335.

3) Vergl. die Arbeiten von Fr. Knapp, Jahresbericht 1858 p. 521 und von G. Reimer, Jahresbericht 1872 p. 795 und 803.

4) Vergl. Jahresbericht 1866 p. 620.

5) C. Sadlon, Der Gerber 1877 p. 74; Dingl. Journ. CCXXV p. 110; Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVIII Nr. 12 p. 570; Chemic. News 1877 XXXVII Nr. 946 p. 22.

6) Chlorhydrin $C_3H_7ClO_2$ wird erhalten, indem man Glycerin mit salzsaurem Gas gesättigt längere Zeit auf 100° erhitzt. Es bildet eine farblose, ätherähnlich riechende Flüssigkeit von 1,3 spec. Gew., welche bei 227° siedet. Es ist mit Wasser mischbar.

W. Eitner[1]) (Vorstand der k. k. chem. technischen Versuchsstation für Lederindustrie in Wien) lieferte eine Anweisung der Verwendung der Anilinfarbstoffe in der Lederfärberei (mit besonderer Berücksichtigung der Farbstoffe aus der Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin), aus der wir einen kurzen Auszug geben. Der Verf. theilt seine Arbeit in das Färben der Saffianleder und der Zeugleder, dabei in der Einleitung betonend, dass die Zeiten, wo die grellen Theerfarben beliebt waren, wie in der Textilindustrie, so auch in der Lederfärberei vorüber seien und dass der moderne Geschmack sich in den neu ausgesprochenen, matten Farbennüancen gefalle.

α) Färben der Saffianleder. Eine der beliebtesten und wie es scheint von der Mode unabhängige Lederfarbe ist das Juchtenroth, welches man früher mit Rothholz und Zinnbeize herstellte. So einfach diese Vorschrift lautet, so wurde doch sehr oft der gewünschte Farbenton nicht erzielt und, abgesehen von den Uebelständen, welche die Färberei mit Holzfarben bedingte, ergaben sich häufig genug noch andere direkte Schäden, z. B. durch Hartwerden oder gar Verbrennen der Leder durch Einwirkung zu scharfer Zinnkomposition, zu heisser Farbe oder durch zu hohe Temperatur beim Trocknen. Wohl bot die Anilinfarbenfabrikation Farbstoffe als Surrogate dieser Holzfarbe unter den verschiedensten Namen, wie Grénat, Grénadine, *Rouge cuir*, *Rouge de Russie* etc. dar; die meisten davon gaben aber zu dunkle, blaue und unreine Töne, und selbst die besten Präparate davon mussten mit anderen Farbenstoffen avivirt und auf die richtige Nüance gebracht werden. Die genannte Berliner Fabrik hat nun nach des Verf.'s Angaben Nüancen in diesem Farbstoff hergestellt, welche rein und feurig sind und jenen der gangbaren mit Holzfarbe hergestellten nicht nur gleichkommen, sondern selbe noch übertreffen, und die direkt ohne irgend eine Nüancirung beim Färben aus einem Farbenbade hervorgehen. Vorläufig sind 3 Farbentöne hergestellt mit der Bezeichnung

Juchtenroth G hell
„ GR mittel
„ R dunkel.

Doch sind alle 3, selbst R, verhältnissmässig sehr hell gegen andere Fabrikate, der Farbenton aller ist satt, gelblich, rein und feurig. Die Anwendung der Farben ist eine sehr einfache. Man löst den Farbstoff in einem reinen Kessel mit Wasser durch Kochen auf. Obwohl der Farbstoff in allen Verhältnissen im Wasser löslich ist, gibt man davon der leichteren Berechnung und auch besseren Lösung wegen 1 Theil Farbstoff auf 100 Theile Wasser (1 Kilo auf 100 Liter Wasser).

Nach dem Aufkochen lässt man die Farbstofflösung einige Stunden (2—3) ruhig stehen, damit etwaige Unreinigkeiten sich zu Boden setzen

1) Von der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin d. 24. Januar 1877 (nebst zahlreichen farbigen Lederproben) durch Dr. C. A. Martius eingesendet.

und die Farbe um so reiner werde. Beim Färben wird von dieser Farbe und zwar, je nach der Grösse des zu färbenden Fellpaares, mehr oder weniger genommen und mit warmem Wasser vermischt, wonach das Färbebad hergestellt ist. Da man bekanntlich beim Färben nicht sogleich mit concentrirten Farbbädern zu operiren beginnt, sondern diese successive verstärkt anwendet, so wird beim Anfärben des ersten Fellpaares zuerst ein sehr verdünntes Bad, dann ein zweites etwas stärkeres und erst als drittes das stärkste Bad zugegeben. Das zweite Fellpaar wird in dem bereits einmal gebrauchten zweiten, dann in dem gebrauchten dritten Bad angefärbt, worauf es erst sein Bad frischer Farbe empfängt, und so erhält jedes Paar Felle 2 alte und 1 frisches Bad, wodurch natürlich in jedem Bad 3mal ausgefärbt, dadurch aber sowohl der Farbstoff vollständig ausgenützt, die Felle aber successive immer stärker und dadurch egal angefärbt werden. Nach dem Färben schweift man die Felle mittelst Durchziehen durch reines kaltes Wasser ab und bringt sie zum Recken, wobei sie etwas geölt werden. Sollte dem Oele, wie es vorkommen kann, Birkentheer (Juchtenöl) behufs des Juchtengeruchs zugesetzt sein, so muss zuvor darauf gesehen werden, dass es nicht sauer reagire, sonst muss es durch Soda neutralisirt werden.

Nächst den rothen, von denen der Verf. noch zwei weitere anführt, sind es die gelben und gelblichbraunen Farbentöne, welche ausschliesslich mit Theerfarben erzeugt, sich dauernder Beliebtheit erfreuen. Von der grossen Anzahl der für diesen Zweck gebotenen Farbstoffe ist aber eine sehr geringe Zahl für die Lederfärberei vollkommen brauchbar; ein grosser Theil davon hat die unangenehme Eigenschaft, sehr leicht zu flecken, d. h. etwas wunde Theile des Narbens der Leder stark dunkel zu markiren, andere sind sehr unbeständig und verschwinden während der selbst schnellen und vorsichtigen Trocknung, noch andere bedürfen zu ihrer Lösung Mineralsäuren, welche letztere in den meisten Fällen nicht günstig auf das Leder einwirken. Nachstehende Farbstoffe seien nach dem Verf. besonders empfehlenswerth und zwar: Das Phosphin-Orange [1]) für die hellsten und intensiv gelbsten der gelbbraunen Töne, welche man häufig als Mandelgelb bezeichnet. Der Farbstoff, ein hellrothes Pulver, bedarf zu seiner Lösung etwas mehr Wasser als die anderen ähnlichen Farbstoffe; man nimmt auf 1 Theil Farbstoff 500 Theile Wasser und kocht auf, wodurch man eine vollkommen klare Lösung ohne Bodensatz erhält, die man gleich als Färbebad ohne weitere Wasserzugabe verwenden kann. Diese Farbe ist sehr feurig und beständig, sie verliert beim Trocknen gar nicht — für manche Zwecke ist dieser Farbstoff zu feurig und lebhaft; man dämpft denselben dadurch ab, dass man die in der Farbe ausgefärbten Leder in einem Bad von Kaliumdichromat behandelt. Die momentan sehr gangbare gewöhnliche Goldorange Lederfarbe stellt man mit dem Philadelphiagelb aus obiger Fabrik dar. Man

---

1) Phosphin ist bekanntlich im Wesentlichen salzsaures Chrysanilin- und Chrysotoluidinsalz. D. Redakt.

löst von diesem Farbstoff 1 Theil in 200 Wasser und verdünnt beim Ausfärben weiter, oder man löst in 300 Theilen Wasser und hat das Färbebad sogleich in richtiger Concentration. Diese wie die obige Farbe fleckt nicht auf wunden Narbenstellen und ist beständig rein und feurig. Die röthliche Nüance dieser Farbengruppe wird mit dem Berliner Braun G und zwar ganz in der oben angegebenen Weise erzeugt, an Beständigkeit, Feuer und Reinheit steht auch diese Farbe den andern nicht nach. Alle drei Farbstoffe eignen sich auch vorzüglich zum Aviviren von dunkleren Holzfarben in der Art, dass man den mit Rothholz und Schwärze angefärbten Ledern ein leichtes Bad von einem dieser Farbstoffe gibt, dessen Wahl sich zunächst nach der röthlicheren oder gelblicheren Nüance der Musterfarbe richtet. Nebst den gelbbraunen Tönen ist auch ein reines Orange, welches mit Corallin gefärbt wird, sehr beliebt; 1 Theil Farbstoff auf 150 Theile Wasser ist das Auflösungsverhältniss. Da das Corallin, auf Leder aufgefärbt, sehr grosse Neigung zum Verblassen hat, müssen dieselben nach dem Färben rasch aufgearbeitet und ebenfalls rasch getrocknet werden. Eine weitere gangbare Farbe ist ein halb dunkles fahles Blau, das sogenannte Marineblau, welches mit dem Farbstoff gleiches Namens hergestellt wird. 1 Theil Farbstoff auf 300 Theile Wasser ist das passende Färbebad. Vor dem Färben werden die Leder nicht, wie bei den anderen blauen Anilinfarben, durch ein Bad von sehr verdünnter Schwefelsäure gezogen. Für helle Blau mit reinem Blaustich ist das Wasserblau BB für jenes mit röthlichem Stich das Wasserblau R anzuwenden. Dunkles Blau, welches man gewöhnlich aus der Indigoküpe und nachherigem Ueberfärben mit einem rothen Farbstoff herstellte, erhält man, wenn man zuerst die Leder mit Blau R oder mit Marineblau in der bekannten Weise anfärbt und dann als zweites Bad eine Lösung von Nigrosin in 300 Theilen Wasser, kochend gelöst, anwendet. Das Unterfärben mit einem Blau ist hier deshalb angezeigt, weil Nigrosin direkt auf das Leder schlecht und ungleich anfällt. Das schöne lebhafte Grün färbt man mit dem Methylgrün in Krystallen, welches sich sehr leicht im Wasser löst. Von dieser Farbstofflösung wird nach Bedarf das nöthige Quantum mit Wasser zum Farbebad gemischt. Der verhältnissmässig niedere Preis ermöglicht seine Anwendung auch zum Färben geringerer Ledersorten oder wenigstens zum Aviviren der auf gewöhnliche Weise mit Indigo und Gelbholz gefärbten grünen Leder. Das in der Küpe, häufiger aber das mit schwefelsaurem Indigo erzeugte grüne Leder wird in kaltem Wasser ausgewaschen, um die Säure, welche das Methylgrün verändert, zu entfernen und erhält dann ein leichtes Bad von Methylgrün, wodurch der ursprünglich matte und unreine Ton des Grüns bedeutend gehoben wird. Zur Herstellung der violetten Farben eignen sich die Methylviolette am besten, da dieselben auf Leder vorzüglich decken, so dass man zu diesen Farben die unreinsten Felle verwenden kann.

β) Färben der Zeugleder. Die hellen Zeugleder werden neuerer Zeit in verschiedenen Tönen von Gelb zu Orange verlangt, und erfreuen

sich die aus so gefärbten Ledern gefertigten Gegenstände grosser Beliebtheit, da die wirklich schönen Farben den Effekt des Artikels angenehm heben. Es gab wohl früher schon Zeiten, wo derartige gefärbte Leder in Mode waren, dauernd konnten sich dieselben aber doch nicht erhalten, wohl deshalb, weil man noch nicht verstand, die schönen und brillanten Farben von heute zu geben, aber auch die Mittel hierfür nicht hatte, die uns heute zu Gebote stehen. Früher, und wohl hie und da jetzt noch, bediente man sich der Pflanzenfarbstoffe und zwar von Cuba-Gelbholz, Kreuzbeeren und des Rothholzes, bei welchen der eigentlichen Färbung ein Grundiren mit Alaun vorangehen musste. Nur mit Mühe und grosser Aufmerksamkeit konnte man es hier dahin bringen, dass die ganze Haut an allen Stellen denselben Farbenton zeigte und fleckenlos war, noch schwieriger war es, vielen Häuten eine und dieselbe Farbe zu geben. Bei richtiger Anwendung von Anilinfarben entfallen alle diese Uebelstände, und man erhält nebenbei noch viel schönere Farbentöne. Zwar wurden auch mit Anilinfarben bei dem Zeugleder Versuche gemacht, die total missglückten, denn nicht alle von den vielen Sorten der gelben und braunen Anilinfarbstoffe, welche jetzt im Handel erscheinen, eignen sich zu dem vorliegenden Zwecke. Abgesehen davon, dass viele davon nicht die verlangten Nüancen geben, die natürlich schon von vornherein unbrauchbar sind, haben andere die üble Eigenschaft, auf dem Leder zu flecken, die wenigsten aber sind beständig, d. h. sie verblassen an der Luft, besonders aber wenn sie längere Zeit dem Sonnenlichte ausgesetzt sind. Für die reingelben Töne eignet sich am besten das Martiusgelb [1]). Es stellt ein orangerothes Pulver dar, welches sich in heissem Wasser vollständig, ohne Rückstand zu hinterlassen, zu einer reingelben Flüssigkeit löst und ist eine der beständigsten und haltbarsten Farben. — Es werden 1 Theil Martiusgelb in 100 Theilen kochendem Wasser in einem irdenen oder hölzernen Gefäss (jede Berührung mit irgend einem Metall muss vermieden werden) aufgelöst, durch Umrühren mit einem hölzernen Stab wird die Lösung beschleunigt. In dieser für den angedeuteten Zweck gerade richtigen Concentration ist die Farbe nach dem Auskühlen für den sofortigen Gebrauch fertig. Für die Herstellung der orangen Töne in röthester Nüance, in welcher Zeugleder verlangt wird, ist das Aurantia [2]) zu empfehlen. Dasselbe kommt als hellrothes Pulver in den Handel, ist ebenfalls beständig und wird ganz in derselben Weise, wie das Gelb in kochendem Wasser, und zwar 1 Theil Farbstoff auf 120 Theile Wasser, gelöst. Mit gleich günstigem Erfolg eignet sich für röthliche Orangetöne auch das Phosphin-Orange. Man löst dasselbe durch Kochen von 1 Theil Farbstoff mit 40 Theilen Wasser auf, lässt es einen Tag ruhig stehen und giesst die klare Farblösung von dem sich bildenden Bodensatz ab. Für den Gebrauch ver-

1) Martiusgelb ist Binitronaphtol als Calcium- oder Natriumsalz. D. Red.

2) Aurantia ist das Ammoniaksalz des Hexanitrodiphenylamins. Vergl. Jahresbericht 1876 p. 995.

dünnt man diese Lösung mit weiteren 50 Theilen Wasser. Die Zwischentöne vom reinen Gelb bis zum äussersten gangbaren Rothorange stellt man durch Mischung der Lösungen von Martiusgelb mit jener von Aurantia her, woraus man durch Versuche den verlangten und gewöhnlich bemusterten Farbenton sich festzustellen hat. Man erleichtert sich dieses für die Folge sehr, wenn man sich die verschiedenen Mischungsverhältnisse notirt und diesen Notizen Musterstücke von dem mit den betreffenden Mischungen gefärbten Leder beigibt. Alle angegebenen Farbstoffe färben direkt und bedürfen keines Grundirungs- oder Beizmittels, sind echt und färben nicht ab. Das Färben selbst erfolgt in der Weise, dass man die Leder trocken auf eine entsprechend grosse Tafel legt und die kalte Farbe mittelst einer langhaarigen Bürste egal aufträgt — welch' letzte Operation allerdings einige Uebung und Aufmerksamkeit von Seite des Arbeiters voraussetzt. Es ist äusserst schwierig mittelst eines einzigen Anstriches die ganze Haut egal und streifenlos zu färben; man thut daher besser, die oben angegebene Farbenlösung mit gleichem Theile Wasser weiter zu verdünnen und damit 2 Anstriche zu geben, wobei der zweite Anstrich erfolgt, nachdem der erste bereits getrocknet ist. Diese 2 Anstriche genügen aber vollständig bei Anwendung der angegebenen Farbstoffe. Dem Zeugleder wird gewöhnlich ein mehr oder minder intensiver Glanz gegeben und zwar durch Ausreiben mit einem Flanell oder durch Glaciren mit oder ohne Zuhilfenahme von Wachs, Ceresin oder Stearin. Zum Färben bereits geschnittener Lederriemen, welches der Riemer und Täschner selbst vornimmt, ist die von obiger Fabrik hergestellte Orange-Fettfarbe [1]) darum ganz empfehlenswerth, weil das Glanzmittel mit dem Farbstoff combinirt ist, so dass ein einmaliges Ueberstreichen genügt, um Farbe und Glanz herzustellen. Der Farbstoff wird in 100 Theilen kochendem Wasser, dem man zuerst 1 Theil Soda zugesetzt hat, aufgelöst, und kommen 2 Theile Farbestoff auf 100 Theile Wasser für sehr satte Töne, 1 Theil Farbstoff auf dieselbe Quantität Wasser für hellere Nüancen. Man streicht die Farbstofflösung lauwarm mit Bürste oder Schwamm auf das Leder und zwar darum warm, weil dieselbe in der Kälte zu einer gelatinösen Masse erstarrt. Nach dem Trocknen tritt auf dem Leder, durch leichtes Reiben mit Flanell, der gewünschte Glanz hervor. —

Literatur.

1) F. Wieser, Die Lohgerberei oder die Fabrikation des lohgaren Leders. Mit 43 Abbildungen. Wien 1877. Hartleben.

2) F. Wieser, Die Weissgerberei, Sämischledergerberei und Pergamentfabrikation. Mit 20 Abbildungen. Wien 1877. Hartleben.

1) Vergl. Jahresbericht 1875 p. 985.

3) Die Gerber-Zeitung. Redigirt von Lewinstein, herausgegeben von W. Kampfmayer. Berlin 1877.

4) Der Gerber. Redigirt von J. und W. Eitner. Wien 1877.

5) P. N. Arata, Contribucion al estudio del Tannino de la Yerba-Mate (Ilex paraguayensis). Buenos Aires 1877.

Versuchsstation für Lederindustrie.

In Berlin wurde 1877 eine chemisch-technische Versuchsstation für Lederindustrie errichtet, deren Leitung Dr. Fol (S. W. Friedrichstrasse 243) übernommen hat.

Leimbereitung.

H. Thaulow[1]) (in Christiania) nahm ein Patent auf ein Verfahren zur Darstellung von Leim und Gelatine aus Haaren und Wolle.

Firnisse, Schmieröle und Kitt.

Reboux[2]) veröffentlichte eine Abhandlung über den Bernstein, seine Geschichte, seinen Ursprung und seine Eigenschaften und führt die Kennzeichen an, die zur Unterscheidung des Bernsteins von dem Copal dienen können. Endlich citirt er die (einzig bekannte) Analyse des Bernsteins von A. v. Schrötter[3]), nach welcher der Bernstein in 99,95 Theilen aus 78,82 Theilen Kohlenstoff, 10,23 Theilen Wasserstoff und 10,90 Theilen Sauerstoff bestehen soll. (Eine im Jahre 1864 von E. Baudrimont[4]) publicirte Arbeit über den Bernstein, welche zu vielfachen Versuchen über die Umwandlung des Copals in Bernstein durch Vulkanisiren Veranlassung gegeben, scheint in Frankreich unbekannt geblieben zu sein, wenngleich die erste Notiz davon in den *Comptes rendus*[5]) der Pariser Akademie erschien.) Wenn man nämlich nach Baudrimont Bernstein in einer Probirröhre erhitzt und in den weissen Rauch ein mit Bleilösung befeuchtetes Papier hält, so schwärzt sich dieses augenblicklich. So verhielten sich alle vom Verf. untersuchten Bernsteinproben; er bestimmte deshalb den Schwefel quantitativ durch Oxydation mit Aetzkali und Salpeter und erhielt aus 2 Grm. durchsichtigem Bernstein 0,07 Grm. schwefelsauren Baryt oder 0,4805 Proc. Schwefel. Diese Zahl ist jedoch das Maximum, wie verschiedene

---

1) H. Thaulow, Deutsche Industriezeit. 1877 p. 220.
2) Reboux, Annal. de chim. et de phys. 1877 Tome X Mai p. 138.
3) Poggend. Annal. LIX p. 64.
4) Jahresbericht 1864 p. 608.
5) Compt. rend. LVIII p. 678.

Analysen zeigten; so gaben 2 Grm. weisser undurchsichtiger Bernstein, der bekanntlich reicher an Bernsteinsäure sein soll als der durchsichtige, 0,036 Grm. schwefelsauren Baryt, d. i. 0,2403 Proc. Schwefel. Es sei sehr wahrscheinlich, dass der Schwefel in Verbindung mit der organischen Substanz in Bernstein enthalten ist; denn bei einer Temperatur destillirt, wo sich der Bernstein zu zersetzen beginnt, erhält man Schwefelwasserstoff, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffe; auch gibt der in Aether lösliche Theil des Bernsteins bei der trocknen Destillation Schwefelwasserstoff. In den dem Bernstein ähnlichen Produkten, wie Copal- und Dammarharz, fand der Verf. keinen Schwefel [1]).

Ueber das Bleichen des Schellacks macht J. M. Eder [2]) (im Laboratorium von J. J. Pohl in Wien) nachstehende sehr beachtungswerthe Mittheilungen. Der grösste Theil des in Verwendung kommenden farblosen Schellacks wird in der alkoholischen Lösung gebleicht, weil diese Firnisse gute Polituren geben und die Garantie gewähren, dass damit überzogene Metallbestandtheile blank bleiben. Es kommen aber auch bedeutende Mengen von festem gebleichtem Schellack in den Handel und die praktische Darstellung desselben ist nicht ohne Wichtigkeit. Die von Field und Wittstein [3]) angegebenen Bleichungsmethoden mit Weingeist- und Chlorkalk, sowie die von Luning, Elsner [4]) etc. beschriebenen Verfahren mit Weingeist und Thierkohle sind bei der Darstellung von festem gebleichten Schellack wegen des Preises des Alkohols und der Umständlichkeit seiner Wiedergewinnung nicht anwendbar. Weit praktischer erweist sich Kressler's Methode, nach welcher der Schellack in wässeriger Soda gelöst und mit unterchlorigsaurem Natron gebleicht wird. Sauerwein [5]) modificirte Kressler's Verfahren, indem er ausser den genannten Körpern noch schwefligsaures Natron anwendete.

Nach den Versuchen des Verf.'s ist folgendes Verfahren in der Praxis besonders empfehlenswerth und wird auch nach Eder's Angaben im Grossen ausgeführt. 10 Theile zerkleinerter Schellack werden mit 4 Theilen krystallisirter Soda in 120 bis 150 Theilen Wasser in einem kupfernen Kessel heiss gelöst und die violette Lösung, deren Farbe durch einen dem Carmin ähnlichen Farbstoff bedingt ist, in einen Holzbottich durch Leinwand filtrirt. Anderseits verreibt man 10 Theile Chlorkalk (etwa 30 Proc. Chlor enthaltend) mit einer Lösung von 10 bis 12 Theilen krystallisirter Soda in 200 Theilen Wasser und filtrirt diese bleichende Flüssigkeit in die Schellacklösung. Dem erkalteten Gemenge wird vorsichtig verdünnte Salzsäure zugesetzt, so lange, bis

---

1) Helm, welcher neuerdings (Archiv der Pharm. 1877 IX Nr. 3 p. 229) eine Arbeit über den Bernstein publicirte, fand darin *keinen* Schwefel.

2) J. M. Eder, Dingl. Journ. CCXXV p. 500; Chem. Centralbl. 1877 p. 704; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 394.

3) Jahresbericht 1857 p. 433.

4) Jahresbericht 1859 p. 594.

5) Jahresbericht 1862 p. 649.

sich etwas Schellack krümelig auszuscheiden beginnt; dazu ist meist nur eine geringe Menge erforderlich. Dieser von Sauerwein angegebene Kunstgriff beschleunigt in der That das Bleichen in nicht geringem Grade. Nach 2 bis 3 Tagen, gleichgiltig ob die Lösung am Licht oder im Dunkeln stand, ist die Bleichung vollendet. Dann wird durch Zusatz von concentrirter Salzsäure der Schellack gefällt. Vor dem Ausfällen mit Salzsäure noch schwefligsaures Natron zuzusetzen, wie vorgeschlagen wurde, fand Eder zwecklos. Die Wirkungslosigkeit dieses Zusatzes ist auch erklärlich durch die Zerstörung der schwefligen Säure durch das Chlor der Bleichlauge. Hatte man einen verhältnissmässig reinen natürlichen Schellack zu bleichen, so kann man die weisse krümelige Schellackausscheidung sofort auf grober Leinwand sammeln, tüchtig unter öfterm Umrühren waschen und dann zusammenschmelzen. Unreinen Schellack lässt man mehrere Stunden nach dem Ausfällen mit Salzsäure in der Flüssigkeit stehen. Das freigewordene Chlor wirkt sehr energisch; jedoch ist es vorzuziehen, die Bleichlauge in der alkalischen Lösung wirken zu lassen. Durch langes Verweilen des feinzertheilten Schellacks in der sauren Chlorlösung wird er spröde und brüchig und lässt sich nicht mehr gut ziehen und formen. Mindere Sorten von gebleichtem Schellack werden mit Anwendung der Hälfte des oben angegebenen Chlorkalkquantums erhalten. Den ausgefällten Schellack trägt man in kochendes Wasser ein, wodurch er so weich wird, dass er sich beliebig formen lässt. Anfangs ist er porös und unscheinbar, aber wiederholtes Erwärmen, starkes Kneten und Ziehen ertheilen ihm einen schönen Seidenglanz. Trotz der grössten Reinlichkeit, welche unbedingt nothwendig ist, ist es kaum zu vermeiden, dass die Oberfläche gelblich wird; bei nicht ganz gut gelungenem Bleichen hat die ganze Masse mitunter einen gelblichen Stich. Um das Ansehen der Waare zu heben, legt man den gezogenen und geformten Schellack etwa 24 Stunden lang in jene saure chlorhaltige Flüssigkeit, welche beim Abseihen des ausgefällten Schellacks erhalten wird. Man verwendet sie, bevor sie durch das Waschwasser verdünnt ist; wenn nöthig, setzt man noch etwas Chlorkalk zu; dadurch wird die Oberfläche kreideweiss erhalten. Diese weisse Schicht gewährt noch den Vortheil, den Schellack lange aufbewahren zu können, ohne dass er sein Aussehen ändert; denn erstere gibt nicht nach, wie es alle gebleichten Schellacke, und zwar durch die ganze Masse, thun. Durch Bürsten der Oberfläche wird schliesslich der Seidenglanz sehr erhöht. Durch chemische Mittel lässt sich dieser Seidenglanz nicht herstellen. Nach kurzem Eintauchen in starkes Ammoniak quillt nach Berzelius der Schellack oberflächlich auf und erhält beim Trocknen einen starken Glanz, der aber nicht seidenartig, sondern lackartig ist. Die weisse Farbe des Produkts geht dabei in eine gelbliche über und kann auch durch die oben erwähnte Nachbleiche nicht wieder hergestellt werden. Die Lösung des so erhaltenen Schellacks in Weingeist geht rasch vor sich und ist ganz farblos. Das in schwierigen Fällen vorgeschlagene vorhergehende Aufquellen

des Schellacks in Aether ist überflüssig. Bei frisch gebleichtem Schellack erhält man öfters Firnisse, die milchig trübe sind und sich auch durch langes Stehen nicht klären, wie dies auch Jacobsen und Peltz beobachteten. Die Ursache davon ist die Unlöslichkeit eines im rohen Schellack enthaltenen Harzes in Weingeist, wie Unverdorben zeigte, und der Wachsgehalt des Schellacks. Das von Peltz angegebene Verfahren, die trübende Substanz mit Petroleumäther auszuziehen, hält Eder nicht für empfehlenswerth, schon deshalb, weil derartige Firnisse spröde eintrocknen. Schütteln der Lösung mit gepulverter Kreide oder namentlich mit Gyps bewirkt die Klärung nach wenigen Stunden und die wasserhelle Lösung lässt sich leicht abziehen. Die mit solchem gebleichten Schellack erhaltenen Polituren sind allerdings spröder als die mit Spodium gebleichten Schellacküberzüge und daher die letzteren zu feinen Tischlerarbeiten vorzuziehen. Dagegen tritt, wenn man nur den Schellack genügend gewaschen hat, absolut kein Anlaufen der gefirnissten Metallgegenstände ein.

Nach T. A. Edison[1]) löst sich Natriumthiosulfat in grosser Menge in Terpentinöl, welches dadurch seinen Geruch fast ganz verliert. (Diese Angabe fand sich bei angestellten Versuchen *nicht* bestätigt. D. Red.)

Heuzé[2]) gab eine ausführliche Schilderung der Harzgewinnung in den Heiden (*Landes*) der Gascogne.

Nach T. A. Edison[3]) löst sich Copal mit Leichtigkeit in Anilinöl.

Mercier[4]) studirte das Verhalten des Schwefelkohlenstoffes zu erstarrendem Oele. Wenn man Oele, namentlich trocknende, mit geringen Mengen Chlorschwefel (S_2Cl_2) behandelt, so werden dieselben in eine feste geschwefelte Masse verwandelt, welche beinahe die Elasticität des Kautschuks hat und vollkommen transparent ist. Setzt man in dem Augenblicke, in dem die Mengung stattfindet, eine flüchtige in dem Oele lösliche Flüssigkeit hinzu, z. B. Benzol, Petroleumäther oder Schwefelkohlenstoff, so tritt ebenfalls Erstarrung ein, wobei die flüchtige Flüssigkeit wie durch ein Netzwerk eingeschlossen wird, aus dem sie nur langsam entweichen kann. Bei mehreren Versuchen konnten bis 70 Proc. Schwefelkohlenstoff eingeschlossen werden. Das Gemenge bildete eine gallertartige Masse, welche wie Quittenschleim aussah. Die Erstarrung von 400 Grm. erfolgte in Zeit von $1^1/_2$ Stunde; die Temperatur stieg dabei um 3°. Diese feste Masse lässt sich schwer entzünden; es verbrennt dann der Schwefelkohlenstoff

1) T. A. Edison, Chemic. News 1877 XXXVI p. 138; Chem. Centralbl. 1877 p. 693.
2) Heuzé, Bullet. de la soc. d'encouragement 1877 Juin p. 290—305.
3) T. A. Edison, Chemic. News 1877 XXXVI p. 138; Chem. Centralbl. 1877 p. 693.
4) Mercier, Compt. rend. LXXXIV p. 916; Monit. scientif. 1877 Juin p. 596; Industrie-Blätter 1877 Nr. 35 p. 318; Chem. Centralbl. 1877 p. 394.

allein, während das geschwärzte Oel zurückbleibt. Die Masse kann auf 100° erhitzt werden, ohne zu schmelzen. Bei 160° wird sie schwarz und entzündet sich auch dann nicht leicht. Am leichtesten erstarrt Leinöl, namentlich dann, wenn es zuvor mit Bleiglätte oder Mangansuperoxyd erhitzt wurde. Solches festgewordenes Leinöl bläht sich in Schwefelkohlenstoff wie Kautschuk auf, ohne damit eine richtige Lösung zu geben. Bei Anwendung grösserer Mengen Chlorschwefel färbt sich das Oel mehr und mehr, erhitzt sich dabei und gibt den Schwefelkohlenstoff wieder ab; durch eine solche Vulcanisation erlangt das Gemenge ein hornartiges Ansehen, ist aber zerbrechlich und lässt sich zwischen den Fingern zerreiben, indem es dabei den grössten Theil des Chlorschwefels verliert. Der Verlust findet an der Oberfläche statt, welche sich beim Zerreiben vergrössert. Wenn die Erstarrung durch weniger als 10 Proc. Chlorschwefel bewirkt wird, so ist das Produkt leimartig, lässt sich nicht pulverisiren und verliert den Schwefelkohlenstoff, den es einschliesst, schwer. Ein solches Gemenge mit 70 Proc. Schwefelkohlenstoff wurde 20 Centim. tief in die Erde vergraben und hatte in weniger als 2 Tagen 54 Proc. an Gewicht verloren. Die Masse war hierdurch auf eine gewisse Tiefe hin wie entglastes Glas opak und porös geworden. Ein im Laboratorium aufbewahrter Theil derselben Masse hatte nach 24 Stunden 24 Proc., nach 48 Stunden 26 Proc. und nach 72 Stunden 27 Proc. an Gewicht verloren und war dadurch härter, aber nicht opak geworden. Bringt man in eine Barometerröhre Schwefelkohlenstoff und in eine andere etwas fest gewordenes Oel mit 70 Proc. Schwefelkohlenstoff, so beträgt die Depression des Quecksilbers in der ersten Röhre bei 19° 282 Millim., in der zweiten nur 218 Millim.; in der ersteren tritt diese Depression sofort ein, in der zweiten nur allmälig. Bei der Reaktion des Chlorschwefels auf das Oel bildet sich Chlorwasserstoffsäure, welche man sättigen kann, wenn man in dem Augenblicke, wo die Mischung vorgenommen wird, noch etwa 10 Proc. kohlensauren Kalk oder gelöschten Kalk zusetzt.

Zingler[1]) in London führt (nach einem englischen Patente) nicht trocknende Oele wie z. B. Ricinusöl in trocknende über durch Zusatz von 5—10 Proc. Tetrachlorkohlenstoff. Kochen mit 2,5—5 Proc. Anthracen führe zu einem gleichen Ergebniss.

Auf einen Anstrich für Wände nahm W. Reissig[2]) (in Darmstadt) ein deutsches Patent. Die Erfindung besteht in der Herstellung eines eigenthümlichen Anstrichs für Wände, Decken und Kellerräume, welcher dieselben gegen das Eindringen von schädlichen Flüssigkeiten und Ausdünstungen schützen, die Bildung von Pilzen verhindern und die Wände selbst mit kochendem Wasser ohne Schaden abwaschbar machen soll. Ein neuer Anstrich lässt sich ohne Abkratzen des alten sofort auftragen, wenn vorher sorgfältige Waschung erfolgt ist. Die

1) Zingler, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 228.
2) W. Reissig, Thonindustrie-Zeit. 1877 Nr. 49 p. 394.

dazu benutzte Flüssigkeit ist für Räume, von Menschen bewohnt, eine spirituöse Auflösung von stearinsaurem Natron, die zweckmässig in dem Verhältniss von 50 Grm. stearinsaurem Natron auf 1000 Grm. Spiritus von 66 Proc. zusammengesetzt wird. Ausser dieser lassen sich aber zu gedachtem Zwecke alle mehr oder minder starke weingeistige Auflösungen von Seifen benutzen, wenn auch stearinsaures Natron in den Fällen, wo die Kosten minder in's Gewicht fallen, den Vorzug verdient, da es eine sehr harte und feste Schicht, die schon auf trockenem Wege gereinigt werden kann, hinterlässt. Für Stallungen genügen die spirituösen Lösungen gewöhnlicher Kern- und Schmierseifen. Je stärker der Spiritus, desto besser. Die spirituösen Lösungen dringen viel tiefer in die Wand, als die wässrigen, wegen der geringeren Zersetzung der Seife. Die Lösung kann man unmittelbar färben durch Drachenblut, Anilinfarbe oder durch direktes Zumischen einer Farbe, die keine Zersetzung hervorruft, wie Ocker, Ultramarin etc. Diese farbigen Anstriche sollen sich von besonderer Schönheit herstellen lassen. Für Spitäler kann man Desinfektionsmittel in Lösung hinzufügen, was auch für Stallungen unter Umständen wichtig ist. Auf Oelfarben haftet der Anstrich nicht, sonst aber auf Holz, Kalk, Gyps, Cement. Leimfarben werden passend vorher fixirt, und empfiehlt der Erfinder hierzu ausser den bereits bekannten Mitteln eine 5procentige Lösung von Chromalaun. Zu überziehende Mauern aus Kalk oder kalkhaltigen Gesteinen werden nach Reissig vorher mit Barytwasser (vergl. Seite 624) oder Wasserglas passend gehärtet.

Lithophon oder Zinkolithweiss nennt C. S. Boulez[1]) in Courtrai eine neue weisse Anstrichfarbe, welche er in folgender Weise darstellt. Natürlicher Schwerspath wird mit Steinkohlenpulver und Theer vermischt einem heftigen Feuer ausgesetzt, um ihn in Schwefelbarium umzuwandeln. Zur klaren Lösung des letztern wird eine entsprechende Menge Zinkchlorid in Lösung zugesetzt, wodurch Schwefelzink gefällt wird, während Bariumchlorid gelöst bleibt; der Lösung von Bariumchlorid wird dann Zinkvitriol zugegeben, wodurch ein Niederschlag von Bariumsulfat gebildet wird, und in der Lösung ist wieder Zinkchlorid enthalten, welches wieder zur Fällung mit Schwefelbarium benützt werden kann. Die beiden gewonnenen Niederschläge werden ausgewaschen, gemengt, getrocknet, kirschroth gebrannt und dann in kaltes Wasser geworfen, endlich mit Wasser gerieben und getrocknet. Die erhaltene weisse Farbe soll ausserordentlich deckend und für Oelanstriche sehr geeignet sein.

Prüfung von Maschinenschmieröl. In den als Maschinenmaterial benutzten flüssigen pflanzlichen und thierischen Fetten kommen bald grössere, bald geringere Mengen freier Säuren vor, welche die Eigenschaft haben, mit den Metallen Verbindungen einzugehen und so

---

1) C. S. Boulez, Bayer. Industrie- und Gewerbebl. 1877 p. 100; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 138 (vergl. d. Jahresbericht p. 421).

die Lager umsomehr abnutzen, in je grösseren Mengen sie im Schmiermaterial enthalten sind. Für den Maschinenbesitzer liegt es daher in dessen wohlverstandenem Interesse, nicht nur zu wissen, wie gross der Procentgehalt an solchen Säuren in dem zu verwendenden Schmiermittel ist, sondern auch die Säuremenge auf eine rasche, wenig complicirte und doch in einer für das Bedürfniss der Praxis genügend verlässlichen Weise zu bestimmen, was namentlich beim Ankauf von Schmiermaterialien von Wichtigkeit ist. Dieses Bedürfniss fühlend, hat der k. k. Marine-Ingenieur Burstyn[1]) ein Aräometer construirt, mittelst dessen der Gehalt an freien Säuren in den als Schmiermaterial dienenden Oelen ermittelt werden kann. Das Princip des Oelsäuremessers beruht auf einem erprobten maassanalytischen Verfahren. Wenn man nämlich ein Oel mit 88—90procentigem Alkohol wäscht, so gehen die vorhandenen freien Säuren in den Alkohol über. Nach einiger Zeit ruhigen Stehens scheidet sich die alkoholische Lösung über dem Oele wieder aus, worauf man zur Säurebestimmung mittelst des Oelsäuremessers und unter Zuhilfenahme einer von Burstyn für diesen Zweck verfassten Tabelle schreiten kann. Den Säuregehalt erhält man dabei in Graden ausgedrückt. Unter einem solchen Säuregrad wird eine bestimmte Menge freier Fettsäure verstanden, welche in ihrer chemischen Wirkung auf Metalle gleichwerthig ist mit bestimmten Mengen anderer Säuren. Z. B.: Ein Oel hat einen Säuregehalt von 5 Graden, wenn es in 100 Cubikcentim. soviel freie Säure enthält, dass diese in ihrer Schädlichkeit auf Metalle gleichwerthig ist mit 507 Milligrm. Salzsäure von 1,18 spec. Gewicht, oder 526 Milligrm. Salpetersäure von 1,42 spec. Gewicht, oder 248,5 Milligrm. Schwefelsäure von 1,8 spec. Gewicht u. s. w. Diese eben angeführten verschiedenen Mengen der Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure sind nach chemischen Grundsätzen untereinander gleichwerthig, das heisst sie können sich nur mit einer bestimmten gleichen Menge von Eisen, Kupfer, Zinn etc. verbinden. Um die Schädlichkeit des Maschinenöles bei verschiedenem Säuregehalt nachzuweisen, hat Burstyn vier Schalen aus Metall construirt, deren Oberfläche 20 Quadratcentim. beträgt. In die eine gab er Oel von $^3/_4$ Grad Säuregehalt, in die zweite von 5 Grad, in die dritte von 8 und in die vierte von 9 Grad und liess das Oel 50 Tage auf die Schalen einwirken, wobei er, um möglichst ähnliche Umstände, wie sie der Praxis entsprechen, herbeizuführen, alle 10 Tage das Oel durch frisches ersetzte und die Schalen reinigte. Es zeigte sich, dass die Oberflächen der Schalen umsomehr angegriffen wurden und dass der Gewichtsverlust um so bedeutender war, je grösser der Säuregehalt des Oeles war. Dem Oelsäuremesser wird eine genaue Gebrauchsanweisung beigegeben, und wir können uns daher hier über denselben ganz kurz fassen. Der grosse Cylinder wird bis zu einer gewissen, in der Anweisung genau bezeich-

1) Burstyn, Uhland's Maschinen-Construkteur 1877 Nr. 17 p. 338; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 95.

neten Grenze mit dem zu untersuchenden Oel gefüllt und dazu eine ebenfalls bestimmte Menge Alkohol von der schon oben erwähnten Gradhaltigkeit gegeben. Der Cylinder wird hierauf gut verschlossen, und beide Flüssigkeiten werden durch mehrmaliges Umkehren des Cylinders tüchtig gemischt. Der kleinere Cylinder wird bis zum Rande mit Alkohol von derselben Qualität, die man zum Waschen des Oeles benutzte, gefüllt. Hierauf gibt man beide Cylinder an einen Ort, wo sie vor direkter Erwärmung oder Abkühlung geschützt sind. Nach 1—2 Stunden wird sich im grossen Cylinder der Alkohol über dem Oele klären. Darauf senkt man die Spindel in den reinen Alkohol des kleinen Cylinders und merkt sich die Stelle der Skala, bis zu welcher die Spindel einsinkt. Nachdem man die Spindel mittelst eines weichen Handtuches gut abgetrocknet hat, wird sie in den Waschalkohol, welcher über dem Oele im grossen Cylinder schwimmt, gesenkt und auch hier die Stelle, bis zu welcher sie einsinkt, genau gemerkt. Mit Hilfe dieser beiden Zahlen kann der Oelsäuregehalt in Graden auf der Tabelle unmittelbar abgelesen werden. (Diesen Oelsäuremesser liefert Heinrich Kappeller jun. in Wien, V., Kettenbrückenstrasse 9.) — Gustav Merz[1]) (in Chemnitz) erklärt sich auf Grund vielfacher Versuche gegen das vorstehend beschriebene Instrument. Burstyn's Princip der Oelsäuremessung sei ein falsches. Durch Schütteln eines ranzigen Oeles mit Weingeist werde demselben durchaus nicht alle freie Säure, auch nicht annähernd soviel entzogen. Vielmehr theilen sich Oel und Weingeist in bestimmter Weise in die vorhandene Säure, offenbar weil beide ersteren ein sehr beträchtliches Lösungsvermögen für die letztere besitzen. Complicirt wird der Vorgang dadurch, dass sich auch Oel in Weingeist und Weingeist in Oel auflöst. Die im Oele verbleibende, also nicht aufgefundene Säure ist aber keineswegs ein so geringer Bruchtheil, dass derselbe bei praktischen Proben übersehen werden dürfte; vielmehr kann bei einmaligem Waschen, wie unten gezeigt wird, mehr als $^3/_4$ des Säuregehaltes im Oele verbleiben. Es kann ein ranziges Oel nur durch sehr oftmals wiederholtes Schütteln mit immer neuen Mengen Weingeist nach und nach annähernd von der freien Säure befreit werden. Bei dem Waschen der Oele mit dem mehrfachen Maass Weingeist oder mit reinem Alkohol ändert sich an dem Vorgang nur das Verhältniss der Theilung der Säure zwischen Oel und Waschflüssigkeit und ebenso ist der Vorgang im Wesen gleich bei säurereichen und bei säurearmen Oelen. In Folge dieser Thatsachen wird durch Burstyn's maassanalytisches und aräometrisches Verfahren der Säuregehalt viel zu niedrig gefunden, selbst bei Oelen, deren Säuregehalt nicht über 6° Burstyn liegt, bei welchen einmaliges Waschen mit dem gleichen Volumen Weingeist ausdrücklich als genügend erklärt wird, abgesehen davon, dass der Oelsäuremesser selbst für Oele von 12,9° Säure brauchbar sein soll. Wenn nun auch Burstyn auf Grund seiner Erfahrungen seine Prüfungsweise für

1) Gustav Merz, Deutsche Industriezeit. 1877 p. 124 und 135.

brauchbar erklärt, um die guten Maschinenöle unter den schlechten auszuwählen, so muss man doch sagen, dass für eine nur vergleichende Schätzung des Säuregehaltes — denn die sich ergebenden Zahlen sind, weil ganz unrichtig, nur scheinbar ein präciser Ausdruck — die aufgebotenen Hilfsmittel zu kostspielig, zu schwerfällig und zu hinfällig sind. Dieselben Dienste wie dieses Verfahren leistet wohl auch, wie der Verf. meint, nachstehende höchst einfache Probe zur Schätzung des Säuregehaltes der Oele. Der erforderliche Apparat ist ein als Dampfbad dienender kleiner gusseiserner Kochtopf und ein als grosser Deckel darauf zu legendes Zinkblech. Auf das unmittelbar vorher mit Smirgelpapier blank gescheuerte Zink bringt man von jeder der zu vergleichenden Oelsorten einen von einem dünnen Glasstäbchen frei herabfallenden Tropfen. Alsdann setzt man das Blech etwa $1^1/_2$ Stunden lang dem Dampfe des kochenden Wassers aus, lässt es hierauf mindestens $^1/_2$ Stunde lang in der Kälte liegen und beobachtet nun das Aussehen des Zinkblechs und des Oeles. Gutes Provenceröl, z. B. von 3,5° Säure, lässt das Zink völlig blank und bleibt selbst ganz unverändert (selbst nach viel längerm Erhitzen). Oele von 15 bis 25° wahrem Säuregehalt (nach Burstyn's Messung etwa 4 bis 6°) bleiben an der Oberfläche glänzend, aber das Zink verliert den Glanz und ist mit einem dünnen matten dunklen bis schwärzlichen Staub bedeckt. Oele von höherm Säuregehalt, 30 bis 60°, bedecken sich mit einer trüben faltigen Haut und lagern auf dem Zink eine undurchsichtige dicke weisse kleisterartige Schicht ab. Selbstverständlich machen sich auch Uebergänge zwischen den hervorgehobenen Säuregehalten bemerklich. So konnte von jeder der darum befragten Personen nach dem Aussehen der Oeltropfen und des Zinkes immer die dem Säuregehalt entsprechende richtige Reihenfolge von 9 Oelsorten leicht herausgefunden werden, deren wahrer Gehalt an Säure war: 3,5°, 15,8°, 21,7°, 25,3°, 30,6°, 36,1° (2 Sorten), 44,2° und 66,5°. Noch nach mehreren Tagen zeigte jeder Tropfen sein charakteristisches Aussehen. Bei Anwendung eines Bleibleches würde sich in noch kürzerer Zeit die Verschiedenheit der Säuregehalte ergeben, aber dessen Oberfläche kann nicht leicht glatt und blank erhalten werden. —

Wiederhold[1]) (in Cassel) beschreibt eine Methode der Prüfung von Schmieröl auf einen Gehalt an freien Fettsäuren. Dieselbe beruht auf der Einwirkung der in festen Oelen vorkommenden vegetabilischen Säuren auf Kupferoxydul. Man bringt dazu etwas Kupferoxydul oder statt dessen die überall leicht zu beschaffende, kupferoxydulhaltige Kupferasche der Kupferschmiede in ein weisses Gläschen und übergiesst dieselbe mit dem zu prüfenden Oele. Enthält dasselbe freie Fettsäuren oder von einer etwaigen Verfälschung des Oeles mit Harzöl herrührende Harzsäuren, so färbt sich das Oel in kurzer Zeit grün und zwar zuerst in der der Kupferasche zunächst liegenden Schicht.

---

1) Wiederhold, Deutsche Industriezeit. 1877 p. 374; Dingl. Journ. CCXXVI p. 307; Chem. Centralbl. 1877 p. 669.

Mässige Erwärmung befördert den Eintritt der Reaktion, die indessen in der Kälte nach Verlauf von $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde mit Sicherheit eintritt. Dieselbe ist äusserst empfindlich und kann in keiner Weise zu Zweifel oder falscher Deutung, selbst nicht für denjenigen Veranlassung geben, welcher zum ersten Male eine solche Untersuchung vornimmt. Wiederhold ist durch vergleichende Versuche zu der Ueberzeugung gelangt, dass alle bisher bekannten Prüfungsmethoden an Genauigkeit, Zuverlässigkeit und Leichtigkeit der Ausführung der seinigen weit nachstehen, so dass man ein Schmieröl, welches durch Kupferasche nicht grün gefärbt wird, ohne Bedenken als absolut säurefrei bezeichnen darf. Ist der Säuregehalt im Oele gering, so bleibt es bei einer leichten Grünfärbung, ist er grösser, so wird die Färbung entsprechend intensiver und geht auch wohl, namentlich wenn dem Oele Harzöl zugesetzt war, in Blau über. Der chemische Vorgang hierbei ist folgender: die freien Fett- und anderen im Oele enthaltenen vegetabilischen Säuren zerlegen das Kupferoxydul in metallisches Kupfer und in Kupferoxyd, welches letztere mit den betreffenden Säuren grünblau gefärbte Salze bildet, die sich mehr oder weniger in dem fetten Oele lösen und es entsprechend färben. Kupferoxyd an sich geht nur schwer mit den erwähnten Säuren Verbindungen ein.

Ingram und Stapfer[1]) construirten einen patentirten Apparat zur Prüfung des Werthes der Schmiermittel[2]). Eben so auch Deprez und Napoli[3]).

In Bezug auf die Ermittelung des Werthes der Mineralöle als Schmiermaterial hat W. Hellwich[4]) im Betriebe der Turnau-Kralup-Prager Eisenbahn seit neun Jahren folgende Erfahrungen gemacht. — Die grossen Vorzüge, durch welche ein gutes Mineralöl sich gegenüber allen vegetabilischen Schmiermitteln ganz besonders auszeichnet, bestehen vor Allem in der andauernden Unveränderlichkeit seiner Consistenz, und ist erstere in einfachster Weise und mit Sicherheit zu erkennen, indem man einige Tropfen Oel auf einer Glasplatte, jedoch nicht bis zum Rande der letztern, zerfliessen lässt, und diese, gegen Staub geschützt, bei einer Temperatur von 15 bis 30° C. den Einwirkungen der Sonne und der atmosphärischen Luft aussetzt. Sind dem Oele Harze beigemischt, so zeigt sich dies bei der Probe schon nach einigen Tagen dadurch, dass die mit Oel überzogene Glasfläche stark klebrig, und bei einem durch mehrere Wochen fortgesetzten Versuche ganz trocken wird, während die auf derselben angetrockneten harzigen Rückstände einem Leimüberzuge gleichen. Ein leichtes, dünnflüssiges

1) Ingram und Stapfer, Engineering 1877 Jan. p. 28; Dingl. Journ. CCXXV p. 537.

2) Vergl. Jahresbericht 1873 p. 866.

3) Deprez und Napoli, Revue industrielle 1877 Fevr. p. 53; Dingl. Journ. CCXXVI p. 30.

4) W. Hellwich, Techn. Blätter 1877 Nr. 15 p. 121; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 356; Dingl. Journ. CCXXVI p. 307; Chem. Industrie 1878 Nr. 1 p. 19.

und unreines Mineralöl zeigt, auf diese Weise erprobt, an der mit Oel überzogenen Fläche schon nach einigen Stunden eingetrocknete Ränder, die bei fortgesetztem Versuche immer breiter, jedoch nicht so klebrig werden und weniger Rückstände hinterlassen, wie im ersten Falle. Ist ein Mineralöl dagegen ein vollkommen gereinigtes Naturprodukt und frei von jeder Fälschung, so erscheint dasselbe auf einer damit überzogenen Glasplatte selbst nach 4 bis 6 Monaten noch ganz unverändert und fettig und ist weder verharzt, noch verflüchtigt. Die Farbe ist für die Qualität eines Mineralöles nicht entscheidend, wohl aber ist auch in der Regel durch den Geruch desselben die Beimengung von Harzen zu erkennen, und ist das specifische Gewicht eines Oeles insofern von Bedeutung, als für schwere Maschinen auch das schwerste Oel am vortheilhaftesten sich bewährt. Als ein weiteres Merkmal eines unverfälschten Mineralöles kann noch gelten, dass dasselbe im Winter selbst bei 15° C. Kälte noch nicht gefriert und ist auch dies ein Vortheil, der namentlich für den Eisenbahnbetrieb ganz besonders wichtig ist und auf den leichten Gang der Fahrbetriebsmittel einen sehr bedeutenden Einfluss übt. Das allzuhäufige Heisslaufen der mit Paget'schen Lagern versehenen und mit Baumöl geschmierten Wagenachsen der Turnau-Kralup-Prager Eisenbahn, welches nur eine Folge vollständiger Verharzung dieses Schmiermittels war, gab hier schon im Jahre 1868 Veranlassung, für diesen Zweck ein aus Amerika bezogenes Vulkanöl, und zwar mit so ausgezeichnetem Erfolge zu verwenden, dass dasselbe auch sogleich zur Schmierung aller Locomotiven, ausgenommen deren Dampfcylinder, ausschliesslich Verwendung fand und sich bis jetzt bei gänzlicher Abschaffung des Baumöles für beide Zwecke vorzüglich bewährt. Obwohl nun das Mineralöl für Dampfkolben, Schieber und überhaupt bei sehr hohen Temperaturen weniger gute Dienste leistet, kann die allgemeine Verwendung desselben vermöge seiner vorangeführten vorzüglichen Eigenschaften insbesondere für den Eisenbahnbetrieb, wo es vor Allem für Schmierung der Wagen entschieden werthvoller ist als das im Preis um die Hälfte theuerere Baumöl, allen Bahnanstalten, sowie auch Fabriksbesitzern nur empfohlen werden.

J. Jessen[1]) (in Dresden) bringt über die Selbstentzündung der Putzfäden folgende Notizen. Nur allzuhäufig kommt es vor, dass die Selbstentzündung von öligen Putzfäden Brandschäden in Fabriken veranlasst. In neuerer Zeit sind allerdings verschiedene Untersuchungen über diese Selbstentzündung ausgeführt worden, unter denen besonders die interessanten und eingehenden, von Gallethy[2]) und Coleman[3]) zu nennen sind. Die letzteren haben u. A. dargethan, dass ein bedeutender Zusatz von Petroleum und Mineralöl (ca. 30 Proc.) zu den fetten Putzölen die Entzündung der Fäden verhindert. Es kommen

1) J. Jessen, Deutsche Industriezeit. 1877 p. 247.
2) Jahresbericht 1873 p. 146.
3) Jahresbericht 1876 p. 930.

aber doch im industriellen Betriebe viele Fälle vor, die entweder einen solchen Zusatz nicht gestatten oder in denen die Qualität der Putzöle so sehr verschieden ist, dass keine Controle über die Art des aufgehäuften Fettes der Putzfäden geführt werden kann. Aus diesen Gründen hat auch bis vor Kurzem die Direktion der k. sächs. Staatsbahnen streng darauf gehalten, dass alle in deren Betriebe gebrauchten Oelfäden sofort verbrannt wurden, und durchaus keine grössere Anhäufung dieses Materials gestattet. Andererseits aber haben die immer höheren Preise guter, reiner Putzfäden schon oft den Wunsch rege gemacht, die gebrauchten Fäden durch einen guten Reinigungsprocess wieder brauchbar zu machen. Da jedoch die Putzfäden, welche man namentlich zum Reinigen der Locomotiven benutzt, in Folge der den Putzern, wie üblich, gewährten Spar-Tantième in fast unglaublicher Weise von Fett, Russ, Schmutz, Sand und Wasser durchdrungen sind, so dass 1 Gewichtstheil neuer Fäden circa 2 Gewichtstheile dieser Verunreinigungen aufnimmt, so war es bisher auch noch nicht gelungen, diese Stoffe vollständig zu entfernen und die geringsten Fäden so brauchbar wie die neuen zu machen. Nach dem Verf. empfiehlt es sich, zur Verhütung der Selbstentzündung der Putzfäden das gefettete Material mit Kalk und Wasser oder einer dünnen Kalkmilch (erzeugt durch das Löschen von 1 Pfd. gebranntem Kalk und Vermengen desselben mit 100 Pfd. Wasser) derartig zu besprengen, dass die Flüssigkeit alle Theile der Fäden oder Gewebe benetzt hat. Wenn auch durch diese Manipulation in den Fäden Kalkseife erzeugt wird, welche zwar der Selbstentzündung vorbeugt, aber die Reinigung der Fäden durch chemische Extraktion des Fettes sowohl als durch Waschen mittelst Alkalien erschwert, so muss doch bei der Einrichtung, wie sie die Blasewitzer Wäscherei besitzt, das Resultat der Reinigung von Putzmaterial aus den Fabriken selbst bei Kalkzusatz ein ebenso günstiges genannt werden, als das der bisher kaum zu reinigenden Locomotivputzwolle. —

Der gegenwärtig sehr verbreitete Krystall-Porcellankitt besteht, wie R. Böttger[1]) mittheilt, lediglich aus in Essigsäure gelöster Gelatine. Man erhält ihn einfach, indem man in kleine Partikel geschnittene wasserhelle Gelatine (guten Leim) mit ein wenig Essigsäure überschüttet und beides in einem Porcellanschälchen so lange schwach erwärmt, bis das Ganze eine dickflüssige, vollkommen homogene, beim Erkalten wieder festwerdende klare Masse bildet. Beim Gebrauch hat man nur nöthig, die Bruchflächen eines Gegenstandes mit dem wiederum schwach erwärmten, respective flüssig gemachten Kitt mittelst eines kleinen feinen Pinsels zu bestreichen, dann fest aneinander zu drücken und circa 12 bis 14 Stunden ruhig liegen zu lassen. Dieser Kitt hat sich als sehr praktisch bewährt. —

1) R. Böttger, Jahresbericht des phys. Vereins in Frankfurt 1875/76 p. 25; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 238.

J. Christy[1]) (in London) liess sich für P. Fournaise in Paris eine „wasserdichte Composition für Gewebe" in England patentiren. Der Patentinhalt reducirt sich auf die alte Geschichte der Anwendung von essigsaurer Thonerde und einer Abkochung von isländischem Moos, womit die Gewebe getränkt werden[2]).

Kautschuk- und Guttapertjafabrikate, Kautschuksurrogate.

B. Fixsen und L. Dankwerth[3]) nahmen in England ein Patent auf eine Guttapertjacomposition, bestehend aus gleichen Theilen Kautschuk und Ozokerit mit reinem Zusatz von Schwefel, welche dem gewöhnlichen vulkanisirten Kautschuk ähnlich, aber demselben vorzuziehen sei. Cloëz und Davanne[4]) lieferten einen ausführlichen und günstigen Bericht über die von Latry herrührende Fabrikation von Eburin, einer Substanz, die man aus Elfenbein- und Knochenpulver unter Anwendung eines Bindemittels erhält.

Cloëz[5]) lieferte einen Bericht über neue Kautschukfabrikate von Eug. Turpin in Paris (*rue de Charonne* 166), die wichtigsten derselben sind folgende: 1) Kautschuk-Pergament als Ersatz des englischen Pflasters, des gewöhnlichen Pergaments, der Blase und des Goldschlägerhäutchens, bildet weiche und dehnbare Blätter, die aus bestem Parakautschuk und Zinkweiss, Ultramarin, Zinnober, Chromgrün, Schwefelkadmium etc. bestehen. Die Kautschukblätter werden mit einer Lösung von Chlorschwefel in Schwefelkohlenstoff vulkanisirt. Durch ein einfaches Mittel nimmt Turpin den unangenehmen Geruch, durch die Anwendung des Chlorschwefels verursacht, weg. Von diesen Kautschukartikeln producirt die Fabrik jährlich für 45—50,000 Frcs. Ein Hauptverbrauch ist in der Parfümerie zum Zubinden der Flacons. 2) Kautschuk-Elfenbein oder vegetabilisches Elfenbein, von dem ächten Elfenbein nicht zu unterscheiden, wird erhalten, indem man einer Lösung von Kautschuk gebrannte Magnesia einverleibt und das Gemisch in einer erwärmten eisernen Form kräftig comprimirt. Die daraus dargestellten Billardbälle haben dieselbe Elasticität und das nämliche specifische Gewicht wie die ächten Bälle. Sie lassen sich drehen, poliren und beliebig färben. 3) Zahn-Kautschuk. Nach langen Versuchen ist Turpin auch die Herstellung von Kautschuk für

---

1) J. Christy, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 414.
2) Jahresbericht 1855 p. 377; 1856 p. 372.
3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 1907; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 478.
4) Bullet. de la société d'encouragement 1877 Juillet p. 329.
5) Cloëz, Bullet. de la soc. d'encouragement 1877 p. 559; Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVIII Nr. 6/7 p. 326; 8/9 p. 559 (in kurzem Auszuge Deutsche Industriezeit. 1877 p. 446; Dingl. Journ. CCXXVII p. 211; Chem. Industrie 1878 I p. 19).

künstliche Gebisse gelungen, die seit Langem ein Monopol der englischen Fabrikanten war; er fabricirt davon jetzt jährlich für 50,000 Frcs. 4) Kinderspielwaaren. Die Fabrikation dieser Artikel wird bekanntlich in Paris in bedeutendem Maassstab getrieben; der Jahreswerth der Produktion beträgt über 3 Mill. Frcs.; Turpin selbst liefert für ca. 180,000 Frcs. Die Verbreitung speciell der Kautschukspielsachen wird namentlich durch den unangenehmen Geruch beschränkt, der hauptsächlich von dem überschüssigen Schwefel des vulkanisirten Kautschuk herrührt. Man hat ihn dadurch zu beseitigen gesucht, dass man die Gegenstände mit heissen alkalischen Flüssigkeiten behandelte, aber mit nur geringem Erfolg. Dagegen scheint sich der von Turpin nach vielen erfolglosen Versuchen eingeführte Schwefelkohlenstoff vollständig zu bewähren. In diesen werden die Gegenstände einige Sekunden lang eingetaucht, worauf sie in einem gut ventilirten Raume der freien Luft bis zur völligen Verdampfung des Schwefelkohlenstoffes ausgesetzt werden. Hierauf kann man sie parfümiren, indem man mit dem Pinsel die alkoholische Lösung einer wohlriechenden Essenz aufträgt, die in den Kautschuk eindringt und lange haftet. Die dabei zur Anwendung kommenden Farben sind völlig unschädlich. —

Das Celluloid, das in neuester Zeit in den Vereinigten Staaten etc. eine nicht unbedeutende Verwendung als Ersatz für Elfenbein etc. findet, wird ähnlich, wie das Parksin[1]) aus Schiessbaumwolle hergestellt und zwar unter Zusatz von Kampher; erfunden wurde es im Jahre 1869 von den Amerikanern Gebr. Hyatt. Ueber die Herstellung des Stoffes berichtete kürzlich J. Clouet[2]) (Professor an der medicinischen Schule in Rouen) Folgendes. Auf einen Papierbogen, der continuirlich abgewickelt wird, lässt man in einem Strahl ein Gemisch von 5 Thln. Schwefelsäure und 2 Thln. Salpetersäure auffallen, wodurch das Papier in Pyroxylin umgewandelt wird, das durch Pressen von überschüssiger Säure befreit und dann bis zur Entfernung der letzten Spur Säure in fliessendem Wasser gewaschen wird. Die Masse wird dann abgetropft, theilweise getrocknet, zermahlen und mit Kampher gemischt, dann nochmals gemahlen, stark comprimirt, in der hydraulischen Presse zwischen Filtrirpapier getrocknet, zerrieben, gewalzt und nochmals in besonderen erwärmten Apparaten comprimirt. So werden durchscheinende, elastische Platten oder Stäbchen erhalten, die für die verschiedenen Zwecke weiter verarbeitet werden. (Diese Einzelheiten über die Herstellung sind einem Bericht entnommen, den Lamy dem Gesundheitsrath des Seine-Départements erstattet hat.) Die Einführung des Celluloid in die Technik gelang erst nach vielen Versuchen, die von 1869 bis 1873 ausgeführt wurden; eine amerikanische Gesellschaft

1) Unter dem Namen Parksin kamen indessen früher auch andere Stoffe vor; vergl. Jahresbericht 1865 p. 693.

2) J. Clouet, Bullet. de la soc. ind. de Rouen 1877 p. 182; Dingl. Journ. CCXXVI p. 646; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 395.

verwendete über $1^1/_2$ Mill. Mark darauf, soll aber jetzt 80 Proc. Dividende geben. Bisher bestand nur eine Celluloid-Fabrik, in Newark in New-Jersey, doch wird jetzt auch in Frankreich, in Stains bei St. Denis und in Mannheim eine solche errichtet. Das Celluloid ist eine harte, feste, unzerbrechliche Masse, dem hellen Horn ziemlich ähnlich. Es ist elastisch und wird bei Erwärmung auf 125° C. plastisch; die einzelnen Stücke lassen sich dann durch Zusammendrücken vereinigen. Es lässt sich zu Blättern von $^1/_2$ Millim. Dicke auswalzen, drücken, incrustiren und auf Holz, Marmor etc. aufleimen. Wenn die Masse aus den Apparaten kommt, ist sie durchscheinend. Sie brennt mit russiger Flamme, wobei sie starken Kamphergeruch verbreitet, lässt sich aber nur schwierig entflammen. Wird sie allmälig erwärmt, so wird sie bei ca. 135° undurchscheinend und zersetzt sich dann plötzlich bei ca. 140° unter Bildung eines röthlichen Rauches [1]). Sie ist geruchlos und wird durch Reibung nicht elektrisch. Die Masse lässt sich leicht bearbeiten und sehr schön poliren; man stellt daraus u. A. Billardkugeln, Schirmgriffe, Kämme, Spielsachen etc. her; durch verschiedene Zusätze kann man Nachahmungen von Bernstein, Korallen, Malachit, Lapis Lazuli, Ebenholz und Elfenbein herstellen. Das Celluloid ist unlöslich in Wasser, daher für Gegenstände der Hauswirthschaft, wie Messergriffe, Bürstenrücken etc., verwendbar. Angeblich ist es in Säuren unlöslich, doch hat Clouet gefunden, dass es durch concentrirte Schwefelsäure zwar nicht unmittelbar angegriffen wird, wohl aber allmälig auch in der Kälte sich darin auflöst; nach 36 Stunden hatte sich ein Stück vollständig ohne Rückstand gelöst. Schon seit seiner ersten Entdeckung wurde das Celluloid zu chirurgischen Apparaten, Bruchbändern, elastischen Gürteln etc., sowie zu künstlichen Gebissen verwendet. Der Preis der rohen Masse beträgt $6^1/_2$ Mark pro Kilogramm. (Die *Celluloid Emery Wheel Comp.* in Newark, New-Jersey, benutzt das Celluloid bei der Herstellung künstlicher Schleifsteine als Bindemittel für das Schmirgelpulver. Die Scheiben, die durch Pressen der Masse unter starkem Druck hergestellt werden, werden in einer Stärke von $^1/_8$ Zoll bis 4 Zoll engl. im Durchmesser von $^3/_4$ Zoll bis $21^1/_2$ Zoll und zum Preis von 5 Cents bis 94 Doll. geliefert.)

Holzconservation.

In Deutschland und Oesterreich sind jetzt — wie wir einem in der „Eisenbahn" veröffentlichten Aufsatz des Oberingenieur R. Moser [2]) über den Werth des Imprägnirens entnehmen — 32 Imprägnir-

1) Ueber die grosse Feuergefährlichkeit des Celluloids (Entzündung von Celluloid-Billardbällen) vergl. Dingl. Journ. CCXXIV p. 341 und 661; CCXXV p. 520; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 456; Pharm. Centralhalle 18 p. 117; Chem. Centralbl. 1877 p. 383.

2) Moser, Deutsche Industriezeit. 1876 p. 246.

anstalten in Thätigkeit; davon fallen auf Deutschland, bei einer Bahnlänge von 28,900 Kilometern mit ca. 44,000 Kilometern Geleiselänge, 28, so dass auf ca. 1000 Kilometer Bahnlänge und 1570 Kilometer Geleiselänge je eine Anstalt kommt. In Oesterreich beträgt die Länge der Bahnen ca. 18,600 Kilometer, diejenige der Geleise 24,000 Kilometer. Bis jetzt existiren daselbst nur 4 Imprägniranstalten, so dass auf 4600 Kilometer Bahn oder 6000 Kilometer Geleise nur je eine solche zu verzeichnen ist. In der Schweiz, welche jetzt mindestens 3000 Kilometer Geleise in Betrieb hat, arbeitet erst seit 1875 eine einzige Anstalt, die der schweizerischen Nordostbahn. Zu bemerken ist, dass in Deutschland von 72 Eisenbahngesellschaften

19 nicht imprägnirte Schwellen verwenden,
19 mit Chlorzink imprägniren,
16 mit Theeröl,
7 mit Chlorzink und Theeröl,
7 mit Quecksilbersublimat und
4 mit Kupfervitriol.

42 Bahngesellschaften benutzen für Hochdruck eingerichtete Anstalten mit eisernen Füllungskesseln unter Verwendung sowohl von Chlorzink wie von Theerölen. In Oesterreich-Ungarn verwenden von 49 Gesellschaften nur 6, und selbst diese nur theilweise, imprägnirte Schwellen und scheint bei den zum Theil sehr niedrigen Holzpreisen daselbst das Bedürfniss zum Conserviren der Schwellen noch kein sehr lebhaftes geworden zu sein; immerhin verwenden namentlich die Ferdinands-Nordbahn und die Westbahn schon seit vielen Jahren mit sehr gutem Erfolge Chlorzink und Theeröle zur Conservirung der Schwellen. Nach den von verschiedenen Bahngesellschaften erhaltenen statistischen Angaben über das Verhalten und die Auswechslung der Schwellen in den Geleisen, sowie in der Absicht für nicht imprägnirte Schwellen eher zu günstige, für imprägnirte eher zu kleine Annahmen zu machen, nimmt Moser die mittlere Dauer der Schwellen wie folgt an:

	Nicht imprägnirt Jahre	Mit Chlorzink imprägnirt Jahre
Eichen . . .	13	22
Tannen . .	4	10
Föhren . .	5	12
Buchen . .	3	13
Lärchen . .	5	15

Bei vergleichender Berechnung der Kosten sind neben dem Ankaufspreis, den Kosten der Imprägnirung (die zu 0,70 Frcs. pro Schwelle gesetzt wurden) und Verzinsung noch die für Einschneiden, Aufladen, event. Rückfracht von der Imprägniranstalt und endlich für Transport auf die Verwendungsstelle sammt Einlegen und Auswechseln nach Abzug des Werthes der ausgewechselten Schwelle zu berücksichtigen, welche Moser als constanten Zuschlag bezeichnet. Der Preis einer

verlegten Schwelle berechnet sich dann unter Voraussetzung einer Verzinsung von 5 Proc. des Ankaufspreises während der Lagerung wie folgt:

Holzart	Ankaufspreis	Preis für die verlegte Schwelle	
		Imprägnirt	Nicht imprägnirt
Eichen . .	6,80	8,44	7,54 Frcs.
Tannen . .	3,50	4,98	4,08 „
Föhren . .	3,70	5,19	4,29 „
Buchen . .	4,80	6,84	5,44 „
Lärchen . .	4,90	6,45	5,55 „

VIII. Gruppe.

Leucht- und Heizstoffe.

a) *Beleuchtung.*

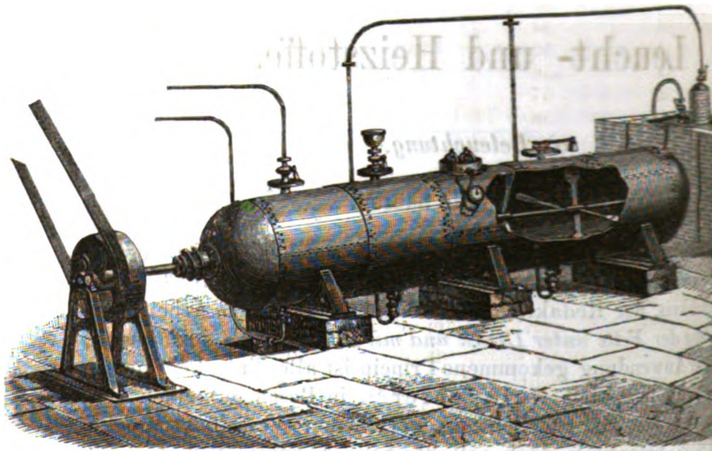
Talg und fette Säuren.

oux[1]) (in Paris, *rue Laffitte* 5), welchem die Stearin-
cation schon so manche Verbesserung verdankt[2]), hatte
keit, der Redaktion des Jahresberichtes seine Arbeit über
der Fette unter Druck und mit Rührapparat zuzusenden.
Anwendung gekommene Princip ist allerdings kein neues,
54 liess sich Delapchier[3]) (in Besançon) einen ver-
d mit Rührvorrichtung versehenen Verseifungsapparat
h) patentiren, doch soll der neue Apparat, von dem wir
bildung (S. 1022) bringen, so vorzügliche Resultate liefern,
mhin können, auf ihn von Neuem[4]) aufmerksam zu machen.
ist von Kupfer und gewöhnlich 8 Meter lang und 1,05
im Durchmesser; die in der Längenaxe des Cylinders
lle von 50 Millim. Durchmesser ist mit kupfernen Rühr-
ehen; sie dreht sich 30 Mal in der Minute herum. Die
at bewegende Kraft macht (wenn man 3000 Kilogrm.
Arbeit nimmt) kaum $^1/_4$ Pferdekraft aus. Das Uebrige,
Zufuhr des Dampfes, Ablassen der Produkte etc. ergibt
ichnung. Zur Verseifung von 3000 Kilogrm. Fettsubstanz
80 Kilogrm. Kalk und bedarf 400—500 Kilogrm. Stein-
duktion beträgt 2800 Kilogrm. Fettsäuren und 240 Kilo-

roux, Appareil pour la saponification des matières grasses
avec agitation mécanique (système breveté; s. g. du gouverne-
6).
ericht 1867 p. 703; 1876 p. 1097.
ericht 1855 p. 404.
Ramdohr's Notizen über L. Droux's Verfahren, Jahres-
.097.

grm. Glycerin von 28°. Die Gewichtszunahme ist ein h der Glycerinbildung aufgenommenen Wassers. Nach seifung lässt man den Kesselinhalt in ein Absetzbassin gewonnene Glycerinwasser hat eine Dichte von 5°. Die der Kalkseife durch Schwefelsäure ist dadurch erleichtert flüssig abläuft. Die Fabrikationskosten sind auf ein da das Quantum von 8 Proc. Glycerin, welches man erhält, die Kosten für Steinkohle, Kalk, Schwefelsäure und

Fig. 39.



lohn deckt. Man könne, meint der Verf., sagen, dass *appareil à agitation* die Umwandlung der Fettsubstanzen in ohne Kosten vor sich gehe. Der neue Apparat hat sich solchen Stearinkerzenfabriken, die nach der Verseifungs beiten, sondern auch in Fabriken, welche das Destillir anwenden, eingebürgert. In letzterem Falle sieht man von der verseifung ab, sondern verseift in dem Droux'schen App 2—3 Proc. Kalk und destillirt nach der Zersetzung der Seife schwacher Säuerung die erhaltene fette Säure. Die Fabriken dieser Arbeitsmethode ihre Rechnung, denn sie gewinnen nicht Glycerin, sondern vermeiden auch alle Quellen von welche mit der Schwefelsäureverseifung verknüpft sind.

Léon Droux [1]) (in Paris, 5 rue Laffitte) theilte der des Jahresberichtes folgende Tabelle über die Erstarrungs ratur von Gemischen von Fettsäuren mit, wie sie L. Droux's System [2]) arbeitenden Stearinkerzenfabriken

1) Mittheilung von Léon Droux vom 1. Juni 1877.

2) Vergl. Jahresbericht 1867 p. 703; 1876 p. 1097 und p. 1021.

Temperatur	Feste Fettsäuren	Flüssige Fettsäuren	Temperatur	Feste Fettsäuren	Flüssige Fettsäuren
45,5°	55	45	40,6°	41	59
45,2°	54	46	40°	40	60
44,8°	53	47	39,7°	39	61
44,5°	52	48	39,3°	38	62
44,2°	51	49	39°	37	63
44°	50	50	38,7°	36	64
43,8°	49	51	38,4°	35	65
43,6°	48	52	35,6°	30	70
43,4°	47	53	32,5°	25	75
43,2°	46	54	29°	20	80
43°	45	55	25°	15	85
42,4°	44	56	20°	10	90
41,8°	43	57	12°	5	95
41,2°	42	58	5°	0	100

G. Dal Sie[1]) hat den Vateriatalg (Pineytalg, malabar. Talg) aus den Früchten von *Vateria indica* untersucht. Er ist gelbgrün, schmilzt bei 30° und besitzt einen Harzgeruch. Sein spec. Gewicht = 0,9102 bis 9,4°. Er ist leicht zu verseifen und besteht aus unverbundenen Fettsäuren und enthält 75 Proc. Palmitinsäure und 25 Proc. Oelsäure. Der Farbstoff verschwindet nicht durch Behandeln mit schwefliger Säure, wohl aber durch nitröse Dämpfe und durch Aussetzen dem direkten Sonnenlichte. Der Vateriatalg wird zur Kerzenfabrikation (und zur Seifenbereitung. d. Redakt.) empfohlen.

J. H. Gladstone[2]) fand Talg, welcher 173 Jahre lang im Meerwasser gelegen hatte, in ein Gemenge von Natron- und Kalksalzen der Fettsäuren umgewandelt, doch hatte diese Umwandlung sich nur auf etwa die Hälfte erstreckt, die andere Hälfte erwies sich unverändert.

In einer Notiz über das Tränken von Dochten für Stearinkerzen in Russland bemerkt N. Serguereff[3]), dass er mit folgendem Verfahren stets gute Resultate erzielt habe. Der Docht wird 4 Stunden lang in warmes Wasser gelegt, das mit Schwefelsäure angesäuert ist — die Angabe der Verhältnisse, 500 Grm. Schwefelsäure von 40° B. auf 100 Grm. Regenwasser, beruht offenbar auf einem Druckfehler —, wird dann ausgewunden und 24 Stunden lang in einen Trockenraum mit warmer Luft gebracht. Darauf kommt er in ein Bad, das 1000 Th. Regenwasser, $4^1/_2$ Th. Borsäure und 18 Th. krystallisirtes schwefelsaures Ammoniak enthält; in diesem muss er wiederholt gewendet werden. Nachdem er aus dem Bad herausgenommen worden, wird er

1) G. Dal Sie, Accad. dei Lincei p. 151; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 1381.
2) J. H. Gladstone, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 1764; Dingl. Journ. CCXXVII p. 315.
3) R. Serguereff, Technologie III p. 51; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 97.

72 Stunden lang getrocknet. Beim Brennen der Kerze soll sich der Docht bei einer Höhe von 15 Millim. über der Oberfläche des Stearin nach aussen biegen und das Borsäureperlchen, das sich aus der Flamme herausneigt, soll die sich bildende Asche des Dochtes aufnehmen. Biegt sich der Docht nicht genügend ab, so muss der angewendeten Beize mehr Schwefelsäure zugesetzt werden; bildet sich die Perle nicht gut und erscheint das Dochtende schwarz und lang, so muss mehr Borsäure zugesetzt werden. Der Preis des präparirten Dochtes stellt sich in Petersburg auf etwa 448 Mark pro 100 Kilogrm.; die Einfuhr aus dem Ausland ist durch einen Zoll von 72 Mark pro 100 Kilogrm. verhindert, doch bezieht die Stearinkerzenfabrik in Wiborg, Finnland, welche geringere Zölle zu zahlen hat, ihre Dochte aus Paris.

Wachs.

E. Schmidt[1]) veröffentlicht folgende Methode der Prüfung des Wachses auf Harz. Diese Methode ist eine Modifikation der Donath'schen[2]) und wird in folgender Weise ausgeführt: 5 Grm. des zu untersuchenden Wachses werden in einem Kolben mit der vier- bis fünffachen Menge roher Salpetersäure (spec. Gewicht 1,32—1,33) zum Sieden erhitzt und eine Minute lang darin erhalten; hierauf fügt man ein gleiches Volum kaltes Wasser und unter Umschütteln dann so viel Ammoniak hinzu, bis die Flüssigkeit stark danach riecht. Giesst man hierauf die alkalische Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Wachse in ein cylindrisches Gefäss, so besitzt dieselbe bei reinem Wachs nur eine gelbe Farbe, bei Wachs, welches mit Harz verfälscht ist, in Folge der entstandenen Nitroprodukte, dagegen eine mehr oder minder intensive rothbraune Färbung. Da die Methode eine colorimetrische ist, so wird es sich empfehlen, gleichzeitig ein notorisch reines Wachs, welches ja in kleinen Quantitäten zum Vergleiche leicht zu beschaffen und hierzu aufzubewahren ist, in analoger Weise zu behandeln und wird man dann schon bei dem Kochen mit Salpetersäure beobachten, dass bei harzhaltigem Wachs die Einwirkung eine ungleich heftigere ist als bei dem harzfreien. Ein Zusatz von 1 Proc. Colophonium liess sich so noch mit grosser Schärfe erkennen.

Paraffin, Mineralöl und Petroleum.

O. Silvestri[3]) fand in einer prähistorischen Lava vom Aetna petroleumartige Einschlüsse, aus denen Paraffin abgepresst werden

1) E. Schmidt, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 835; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 216; Chem. Centralbl. 1877 p. 458; Dingl. Journ. CCXXV p. 109; Industrie-Blätter 1877 Nr. 29 p. 276; Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVIII Nr. 8/9 p. 422; Chemic. News 1877 XXXV Nr. 913 p. 217.

2) Vergl. Jahresbericht 1872 p. 837.

3) O. Silvestri, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 293; Dingl. Journ. CCXXIV p. 657.

konnte. Die Bildung dieser Einschlüsse kann so erklärt werden, dass die Lava über organische Gebilde hinfloss und die Produkte der Zersetzung der letzteren sich in dem oberen Theile des zäheren Lavastromes blasenweise ansammelten.

Fr. v. Koschkull[1]) lieferte eine ausführliche statistische Arbeit über die russische Naphtaproduktion und Photogenfabrikation in den Jahren 1874 und 1875. Die Naphtaquellen in der Nähe Baku's wurden vor Kurzem von dem britischen Consul Churchill[2]) besucht, der darüber interessante Mittheilungen gemacht hat. Das Vorkommen erscheint unerschöpflich: an manchen Stellen springen im Sommer Naphtafontainen, einige über 100 Fuss hoch, und fliesst dann die Naphta meist unbenutzt ab, da man diese grossen Quantitäten nicht sammeln kann. Im Jahre 1874 waren bei Baku 180 Fabriken im Betriebe, wovon jedoch manche kleinere unter dem Drucke der Concurrenz des amerikanischen Petroleums eingestellt worden sind; die beiden grössten Fabriken befinden sich zu Surakh Khana, wo man die der Erde entströmenden Gase statt Brennmaterial benutzt, acht Werst von Balakhana. In jenem Jahre brachte die Petroleumabgabe (25 Kopeken für das Pud) der Regierung eine Summe von 280,000 Rubeln ein, was einer Produktion von 1,120,000 Pud Petroleum (aus etwa 3 Mal so viel Naphta hergestellt) entspricht. Bei Surahk Khana sieht man grünende Wiesen und wogende Kornfelder, auf denen man die Erde nur auf 1—2 Fuss Tiefe wegzunehmen braucht, um Gasquellen aufzuschliessen, die, entzündet, gewaltige Flammen geben; hier befindet sich das Kloster indischer Feueranbeter, in dem stets Feuer erhalten wird. Der Durchschnittspreis des Petroleum zu Baku wird von Churchill zu 1 Rubel 10 Kopeken für das Pud angegeben; die Transportkosten bis Moskau stellen sich auf 57 Kopeken für das Pud. Der Transport des Rohmaterials von dessen Gewinnungsorten nach den Fabriken scheint auf sehr ursprüngliche Weise beschafft zu werden; von besonders dazu eingerichtetem Eisenbahnbetriebe, von Röhrenleitungen und dergl., wie solche der Petroleumgewinnung in Pennsylvanien dienen, ist keine Rede und nur durch Einführung solcher Einrichtungen würde das Petroleum Baku's mit dem Amerikanischen auf dem Weltmarkte concurriren können. Uebrigens wird die Naphta mit gutem Erfolge statt der Steinkohlen auf den Dampfern des Kaspischen See's verwandt. In Baku hat sich (im August 1877)[3]) eine Gesellschaft gebildet, welche es unternimmt, die Ausbeute an Petroleum durch eine Röhrenleitung von dort aus nach dem Schwarzen Meere zu leiten.

---

1) Fr. v. Koschkull, Zeitschrift für die Paraffin-, Mineralöl- und Braunkohlen-Industrie 1877 Nr. 10 p. 33.

2) Engineer 1877 Febr. p. 86; Zeitschrift für die Paraffin-, Mineralöl- und Braunkohlenindustrie 1877 Nr. 3 p. 6; Industrie-Blätter 1877 Nr. 22 p. 201; Berg- und hüttenm. Zeit. 1877 Nr. 21 p. 178.

3) Privatmittheilung von G. St. (Tiflis, 21. August 1877).

F. Weil[1]) (in Paris) analysirte ägyptisches Petroleum. Sein spec. Gewicht betrug 0,953, es ist mithin weit schwerer als das pennsylvanische und canadische Petroleum, deren spec. Gewichte zwischen 0,790 und 0,830 liegen. 100 Theile des Oeles gaben bei der Destillation

Flüssige Kohlenwasserstoffe	87,9
Koks	7,7
Nicht condensirbare Gase	4,3
	99,0

Während der Destillation entwickeln sich reichliche Mengen Schwefelwasserstoff. Die 87,9 Proc. flüssiger Kohlenwasserstoffe liessen sich durch fraktionirte Destillation in 26,7 Proc. rohes Lampenöl und 61,4 Proc. Schmieröl trennen. 100 Th. des rohen Lampenöles gaben 86 Th. hellgelbes gereinigtes Lampenöl von 0,875 spec. Gewicht. 100 Th. Rohschmieröl lieferten 85 Th. gutes Schmieröl von 0,923 spec. Gewicht. Das ägyptische Petroleum unterscheidet sich von dem pennsylvanischen ausser durch seine Dichte dadurch, dass es weder Petroleumäther noch ähnliche flüchtige Bestandtheile, noch Paraffin enthält. Da das ägyptische Oel erst bei 135° sich entzündet, so empfiehlt es der Verf. hauptsächlich zum Heizen der Dampfkessel für die Marine.

In seinem (unter *Literatur* angeführten) Berichte über das Petroleum in Nordamerika auf der Centennialausstellung in Philadelphia 1876 bespricht H. Höfer[2]) das Vorkommen desselben. Er kommt dabei zu folgenden Resultaten: 1) Sämmtliche Vorkommnisse des östlichen Nordamerika gehören der paläozoischen Gruppe an. 2) Die verschiedenen Vorkommen liegen nicht in gleichem geologischen Horizont, ja nicht einmal in derselben Gruppe. 3) Die tiefsten oder ältesten ölführenden Schichten gehören der untersilurischen Trentongruppe an (Manitouline-Insel und andere Punkte Canadas); das nächst höhere Niveau, von den bituminösen Niagarakalken von Chicago abgesehen, wird der Lower Heldenberg- und Oriskany-Gruppe zugerechnet (Vorkommen von Gaspé). Im Devon ist der Coniferous-Kalkstein der Träger des Rohöles von Enniskillen (Canada), den tiefsten Punkt der rentabeln Vorkommen bildend. Die darauf folgende Hamiltongruppe enthält an ihrer oberen Grenze schwarze Schiefer (Genesee-Zone) mit bis 16 Proc. Bitumengehalt. Diese sind vorwaltend der Sitz der Gasquellen in Nordpennsylvanien und Ohio, ohne Petroleum in nennenswerthen Mengen zu führen. Die darauf liegende Chemuny - Gruppe führt die für die dermaligen Handelsverhältnisse dominirenden Oellager Pennsylvaniens. Selbst bis zu den untersten Gliedern der produktiven

1) Fr. Weil, Monit. scientif. 1877 Nr. 423 p. 295.

2) H. Höfer, Oesterr. Bericht über die Centennialausstellung in Philadelphia 1876 (Vorkommen des Petroleums in Nordamerika; im Auszuge Berg- und hüttenm. Zeit. 1877 Nr. 30 p. 259; 36 p. 311; 37 p. 317).

Steinkohlenformation lässt sich die Oelführung nachweisen; weiter hinauf, also im Carbon, ist keine beachtenswerthe petroleumführende Schicht. 4) Ein Theil der Vorkommen zeigt das Oel an bestimmte concordante Schichten gebunden (Pennsylvanien, Canada zum Theil), ein anderer führt das Petroleum in Spalten (Ohio, Westvirginien). In ersterem Falle sind durchweg die porenreichen Gesteine (Conglomerate, grobkörnige Sandsteine, cavernöse Kalksteine) die hervorragenden Träger des Oeles; an nur vereinzelten Stellen erwiesen sich auch die Schieferthone als ölführend, haben jedoch in den günstigsten Fällen nicht die Bedeutung der vorher genannten Gesteine. 5) In Canada, Ohio und Westvirginien, auch Pennsylvanien, ist die Hauptmenge des Oels zweifelsohne an den Rücken der Anticlinalen aufgehäuft, welche letztere zuweilen so unbedeutend sind, dass sie erst durch genaue geodätische Messungen constatirt werden können. Die Anticlinalen sind somit der sicherste Anhalt beim Schürfen und zwar führen die sanftgewellten das Oel in hervorragenden Quantitäten, während in den stärkeren Aufbrüchen derselben Formation im Alleghanygebirge nur vereinzelte Spuren von Petroleum gefunden werden. 6) Innerhalb einer Oelregion, welche das Oel in Schichten führt, liegen die einzelnen Niveaus nicht in gleicher Höhe, resp. sie sind nicht gleichalterig. 7) In Klüften auftretendes Oel ist weder an eine Formation, noch an den petrographischen Habitus der Glieder derselben gebunden. Diese Klüfte pflegen am Rücken der Anticlinalen zu erscheinen. 8) Die einzelnen Oelgebiete von Pennsylvanien, Ohio, Westvirginien und Kentucky-Tennessee liegen westlich vom Alleghanygebirge und zwar zu diesem parallel. 9) Nach dem gegenwärtigen Stande der Wissenschaft darf man nur thierische Reste (Saurier, Fische, Mollusken) als Ausgangspunkt zur Erklärung der Petroleumgenesis mit Sicherheit voraussetzen, aus welchen sich unter Mitwirkung der Erdwärme durch eine allmälige Destillation unter entsprechendem Drucke das Rohöl gebildet hat.

Zum *Pumpen des Oeles* dient eine Saug- und Hubpumpe mit messingenem Kugelventil, mit Pumpengestänge, oben aus Schmiedeeisen, unten aus Eschen- oder Hickoryholz hergestellt. Der Bohrschwengel wird von einer Dampfmaschine bewegt. Das oberste äussere Rohr *(casing)*, welches einige Zoll über die Oberfläche reicht, ist nach oben bis auf das durchgehende Tubingrohr geschlossen und seitlich mit Ansatzröhren versehen, aus welchen die aufsteigenden Gase entweichen, während das Oel in dem Rohr aufsteigt und durch ein Seitenrohr oberhalb in hölzerne Bottiche *(tank)* von 2,44 Meter Höhe und 4,58 Meter mittlerem Durchmesser, in Zolle eingetheilt und mit Schwimmer versehen, ausfliesst. Selten bestehen die Bottiche aus Blech. An einem tiefen Punkte der Mantelfläche ist das Abzugsrohr mit einem grossen Hahn angebracht, welches den Beginn der *Pipe-line* darstellt. Letzteres sind Röhrentouren aus Walzeisen von 5—7,6 Centim. Durchmesser, in denen das Rohöl auf grosse Entfernungen zu den Bahnstationen trans-

portirt wird [1]). In der Hauptlinie sind in entsprechenden Entfernungen Pumpstationen eingeschaltet, welche das von dem Oelgebiete kommende Petroleum durch mehrere Nebenstränge und dann weiter befördern. Die Verfrachtung des Oels auf der Bahn geschieht in sog. *Tank-cars*. blecherne Walzenkessel auf Untergestellen von 8 Meter Länge und 1,47 Meter Weite mit Expansionsdom in der Mitte und mit 135,15 Hektoliter Fassungsraum (85 Barrels).

Die *Raffination des Rohöls* von 40—48° B. (0,820—0,782 spec. Gewicht) und durchschnittlich 85 Proc. Kohlenstoff und 15 Proc. Wasserstoff besteht in einer fraktionirten Destillation, bei welcher nachstehende Produkte erfolgen:

	Proc.	Grad Baumé	Siedepunkt Grad Cels.
Cymogen	—	110	0,0
Rhigolen	—	100	19,4
Gasolin	1,5	85—90	—
Naphta	10	71—76	—
Benzin	4	62—65	—
Kerosen oder raffin. Petroleum	55	46	—
Paraffinöl	19,5	30	—
Koks, Verlust etc.	10	—	—
	100,0		

Im Grossen bildet man aus den leichteren Produkten nur eine oder zwei Sorten und treibt auch die Destillation nicht bis zur Verkokung, sondern nur bis zur Entstehung eines verdickten Residuums, Theer, so dass folgende Produkte entstehen:

1. Rohnaphta { Gasolin und Naphta / Benzin.
2. Raffinirtes Petroleum.
3. Theer.

Die Trennung der beiden ersten Produkte geschieht nach ihrer Dichtigkeit am Aräometer, welches zur Regelung des Processes dient. Durchschnittlich entspricht die Erhöhung der Temperatur um 5,5° C. einer Erniedrigung der Dichte um 1° B.

Die Raffination erfordert folgende Operationen:

α) die *Destillation* in Blechgefässen, und zwar in Walzen-, Waggon- und Dosenkesseln, welch' letztere die verbreitetsten sind und die Form eines Cylinders von 2,44 Meter Höhe und 10,68 Meter Weite bei 2385 Hektoliter Inhalt besitzen. Der Boden ist zur Innenseite

1) In der Oelregion Pennsylvaniens befassen sich (vergl. Engineering and Mining Journal XXII p. 299; Dingl. Journ. CCXXIII p. 439) über 30 Gesellschaften damit, das Petroleum vom Beschaffungsorte zu Bahnen oder anderen Transportanstalten zu leiten. Die Leitung geschieht in eisernen Röhren. Die Totallänge der Rohrleitungen betrug bis Ende 1876 2081 englische Meilen (= 3351 Kilometer). Vergl. ferner C. A. Martius, Dingl. Journ. CCXXV p. 506.

concav. Die gewölbte Deckplatte trägt einen Dom mit Gasabzugsrohr. Seitlich unten am Deckel fliesst das Rohöl aus einem Blechreservoir durch seine eigene Schwere zu. Am untern Theile der Mantelfläche liegen einander gegenüber die beiden Theerlöcher zur Entfernung des Rückstandes. Die Kessel stehen auf einem kreisrunden Gemäuer mit 17 Heizlöchern. Indem zwischen zwei nebeneinander liegenden sich eine dünne Scheidemauer befindet, werden radiale Feuerzüge gebildet, welche in die in der Axe des Kessels stehende gemeinsame Esse münden. Die Feuerung geschieht entweder direkt mit Kohlen auf Fischbauchrosten oder mittelst Rohnaphta, welche in ein auf dem Roste liegendes Röhrensystem mit Schlitzen tritt, aus denen nach dem Erwärmen der Röhren die Naphtadämpfe ausströmen.

Die Kühler zum Verdichten der Dämpfe sind Parallelkühler (mit Wasser gefüllte Kästen, durch welche die die Destillationsprodukte entführenden Rohre hindurchgehen, letztere an den Ausflussenden gebogen und mit einem stehenden Rohre zum Abzug der Gase verbunden), Schlangenkühler oder Regenkühler, bei welch' letzteren das vom Kessel kommende Gasrohr an der Decke eines aufrechtstehenden Blechcylinders von 6—7 Meter Höhe und 1,83 Meter Durchmesser mündet und daneben ein Rohr mit kaltem Wasser eintritt, welches sich nahe der Decke in 4 Arme theilt.

Man feuert anfangs vorsichtig, wo dann bei 129° C. Gasolin übergeht, bei 152° C. Naphta und Benzin, dann Petroleum, dessen Erzeugung unterbrochen wird, wenn das übergegangene Produkt 32° B. zeigt. Ist die Dichte unter 65° B. gefallen, so wird das nun abfliessende Produkt durch eine andere Rinne oder Röhre in ein separates Blechreservoir geleitet, zu welchem Zwecke an dem Ende des aus dem Condensator tretenden Kühlrohres mehrere Wechselhähne angebracht sind. Da die Raffinerien fast immer Gasolin und Naphta gemischt in den Handel bringen, so findet bei 65° B. die erste Hahnstellung statt, bei 62° B. die zweite, innerhalb welcher beiden Dichten Benzin erfolgt. Man mässigt das Feuer etwas und erhält Produkte von 47—50° B. als Petroleum, bis endlich die Menge des letzteren so weit abnimmt, dass sich die Fortsetzung des Processes nicht mehr lohnt, worauf man das Feuer löscht, die Thüren am Mantel des Kessels zur rascheren Abkühlung öffnet und den Theer durch ein Mannloch ausräumt. Bei 42° B. haltigem Produkt würden demselben schwerere Kohlenwasserstoffe, z. B. Paraffinöl, beigemengt sein. Auf 1 Fass Raffinat geben 40 Pfd. guter Steinkohle.

β) Die Reinigung des destillirten Petroleums. Letzteres ist für den Gebrauch theils zu gefährlich, theils zu unrein und besitzt einen unangenehmen Geruch. Man bringt deshalb das Petroleum in einen 9,15 Meter hohen und 7,32 Meter weiten Cylinder aus starkem Eisenblech, innen mit Blei ausgekleidet und mit konischem Boden. Aus einem Bleirohr fällt ein Schwefelsäureregen herab und mittelst unten in das Fass eingetriebener gepresster Luft wird eine innige Mischung der

Flüssigkeiten herbeigeführt. Nach einiger Ruhe setzt sich am Boden des Apparates eine die Unreinigkeiten enthaltende kohlige Masse ab. Dieselbe wird an der Spitze des Bodens durch ein Rohr so lange abgelassen, bis Petroleum kommt, in Bottichen aufgefangen, durch Absetzenlassen des Festen nothdürftig gereinigt und an chemische Fabriken verkauft. Man lässt dann zur Entfernung der dem Petroleum adhärirenden Schwefelsäure einen Sprühregen von Wasser bei abgestelltem Winde einfallen, dann eine 12grädige Lösung von kaustischem Natron und zuletzt wieder Wasser. Zuweilen erhält das Oel noch eine Bleiche, indem man dasselbe in flachen Reservoirs von 1,53 Meter Tiefe und 13,73 Meter Weite unter einem Glasdache den Sonnenstrahlen etwa einen Tag aussetzt. 100 Fass à 1,59 Hektoliter Rohöl liefern 75 (72—80) raffinirtes Petroleum, 12 Benzin und 8 (11—3) Rückstand bei 5 Proc. Verlust. Raffinationskosten pro Fass raffinirtes Petroleum 52 Cents; Reingewinn für New-York pro Fass Brennöl am 9. August 1876 25,5 Cents. Gefahrloses Petroleum muss einen höheren Verdampfungspunkt *(flashing point)* als 37,7° C. (100° F.), am besten einen solchen von 48,9° C. (120° F.) haben. Zur Ermittelung desselben (Feuerprobe, *fire test*) erwärmt man in einem Blechtöpfchen von 10,2 bis 12,7 Centim. Höhe und 7,6—10,2 Centim. Weite Wasser auf 46,1° C. (115° F.), giesst eine kleine Quantität Petroleum darauf, rührt um, nähert einen brennenden Spahn vorsichtig der Oberfläche und beobachtet, ob keine brennbaren Gase entweichen. Der Apparat ist zur Vermeidung von Luftzug mit Blechmantel versehen, in welchem sich ein Einschnitt zum Einschieben der Lampe befindet.. Nach dem *fire test*, sowie nach dem Aussehen unterscheidet man in vielen Fabriken folgende Petroleumsorten:

	Fire test		Preis pro Liter	Preis pro Gallon
Water white .	65,5° C.	150° F.	13,2 Kr.	25 Cents
Prime . . .	65,5° „	150° „	11,6 „	22 „
Royal day light	48,9° „	120° „	10,5 „	20 „
Standard . .	43,3° „	110° „	9,5 „	18 „

Das raffinirte Oel wird aus einem höher liegenden Blechreservoir durch eine Röhre dem Füllhause zugeführt und geht nach der Länge desselben. An dem Rohre sind seitlich mehrere bewegliche Abzweigungen, gewöhnlich starke Gummiröhren angebracht, wovon jede an ihrem Ende mit einem Messingansatz, der ein Ventil mit Schwimmer trägt, versehen ist. Neben der Zuleitungsröhre liegen die Petroleumfässer (*barrels* = 159 Liter) und es dient eine bewegliche Zuleitungsröhre zur Füllung von 4—6 derselben, wobei in das nach oben gerichtete Spundloch des Fasses der Messingansatz gesetzt und das Ventil geöffnet wird. Ist das Fass knapp voll geworden, so schliesst ein einfacher Apparat, von einem in das Fass gegebenen Schwimmer und einer Spiralfeder bethätigt, das Ventil unter einem vernehmbaren Schlag, wodurch der Füller ermahnt wird, das Zweigrohr in das nächste Fass überzu-

legen. Das rasch verspundete Fass wird in den daneben stehenden Wagen gerollt. Die blau angestrichenen, innen mit Leim ausgepichten Fässer wiegen leer 30 Kilogrm. und fassen 172,5—186,1 Kilogrm. = 1,59 Hektoliter Petroleum. Wo der Transport des Petroleums nur durch Tragthiere geschehen kann, versendet man dasselbe in kleinen Blechkisten *(cans)*. Die Oelraffinerien liegen theils in der Oelregion oder in deren nächster Nähe, theils an den Gestaden des Eriesees, theils an der Küste des atlantischen Oceans [1]). Die Capacität der Raffinerien betrug im Jahre 1875 an 73,499,34 Hektoliter = 46,226 Fässer. Die bei der Petroleumraffinerie fallenden *Nebenprodukte* werden wie folgt verarbeitet: a) Theer. Derselbe wird in kleinen aufrecht stehenden Cylinderkesseln destillirt und zur Condensation der Dämpfe dienen die oben erwähnten Parallelkühler und Schlangenrohrkühler. Bis zu 58° B. wird das Destillat Benzin genannt, von 58—16° B. Paraffin, welches letztere wieder in Schmieröl *(lubricating oil)* von 58—33° B. und in schweres Paraffin von 33—16° B. zerfällt. Das Destillat zwischen 58 und 33° wird, wenn die Nachfrage nach Schmieröl nicht gross ist, nochmals destillirt und dabei Brennöl gewonnen. Nach Abkühlung des Ofens und wiederholter Ausblasung des Kessels mit Dampf zur Entfernung entwickelter Gase zieht man die fussdicke Kruste von Koks aus, um sie als Brennmaterial zu benutzen.

b) Das Schmieröl und Paraffin enthaltende Destillat wird mit Schwefelsäure und Aetznatron gereinigt, dann nochmals destillirt, indem man bis zur Temperatur von 177° C. trockenen Dampf und offenes Feuer anwendet, durch welches sich der Dampf überhitzt, dann Dampf in das Oel einströmen lässt. Man setzt die Destillation so lange fort, bis die im Schlangenrohrkühler erhaltene Flüssigkeit 32° B. Dichte besitzt. Sodann wird der Dampf abgestellt, das Feuer ausgelöscht, das Oel 10—12 Stunden stehen gelassen, in einem Agitator mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, gewaschen, in einem anderen Agitator mit Aetzkali behandelt unter Zutritt von Dampf, durch Sprühregen ausgewaschen bei andauerndem Dampfzutritt, dann Luft zugeleitet, um allen suspendirten Dampf auszutreiben, bis eine genommene Probe sich ganz klar, ohne Wolken zeigt. Je nach der bei der Destillation angewendeten Temperatur erfolgen zweierlei Schmieröle: *spindle oil* von 34° B. und *heavy spindle oil* von 32° B., welches letztere je nach den Conjunkturen dadurch zur Gewinnung von Paraffin benutzt wird, dass man dasselbe in einem Eishaus 10 Tage bei —3 bis —1° stehen lässt. Die gefrorene Masse wird zu mit grober Leinwand umgebenen Packeten geformt, unter hydraulische Pressen gebracht und das abfliessende Oel als Schmieröl verkauft, der paraffinreiche Rückstand aber nochmals sorgfältig ausgepresst, durch Dampf geschmolzen, mit 30 Proc. 70grädiger B Naphta sorgfältig im Agitator gemengt, in Brodformen abge-

1) Besonders in Cleveland, Pittsburg, Baltimore, Boston und Philadelphia; vergl. C. A. Martius, Dingl. Journ. CCXXV p. 506.

zogen, gekühlt, die festgewordene Masse gepresst, mittelst Dampfes geschmolzen und die Operation mit Naphta nochmals oder noch zweimal wiederholt, bis rein weisses, durchscheinendes Paraffin erfolgt, welches in ein sorgfältig gereinigtes Gefäss gebracht und während 8—10 Stunden durch eingeleiteten Dampf siedend erhalten wird, um jede Spur Naphta zu entfernen. Sodann wird die Masse nach abgezogenem Condensationswasser in Formen gegossen.

c) Naphtaprodukte. Dieselben werden in einem stehenden Blechkessel mit spiralförmigem Dampfrohr durch trockenen Dampf erhitzt. Sind die leichtesten Produkte abdestillirt, so lässt man Dampf in das Rückständige direkt einströmen. Die Condensation der Dämpfe erfolgt in Schlangenkühlern unter Entstehung folgender Produkte: *a*) Gasolin, 80—85° B. (0,675—0,65 spec. Gewicht), in eigens construirten Lampen gebrannt. Man destillirt daraus wohl noch einen sehr flüchtigen Körper, Rhigolene, ab, zur lokalen Anästhesie bei chirurgischen Operationen benutzt. Man leitet die Dämpfe in eine Kältemischung und bewahrt das erfolgende Liquidum von 0,625 spec. Gewicht und 15,5° C. Siedepunkt in Zinkblechkannen in Eiskellern aus. *b*) C Naphta, 75° B. (0,685 spec. Gewicht), in eigens construirten Lampen gebrannt. *c*) B Naphta, 65° B. (0,715 spec. Gewicht), zur Firnissfabrikation. *d*) A Naphta, 60° B. (0,725 spec. Gewicht) für Malfarben. Sind die Preise für Naphta und Gasolin sehr niedrig, so werden dieselben wohl zur Beheizung der Destillirgefässe benützt.

d) Benzin. Dasselbe wird entweder zum Rohöl gegeben oder bildet eine Handelswaare. Man stellt in einigen Fabriken aus Rohöl oder unfertig raffinirtem Oel noch andere Produkte dar, z. B. durch Beimischung verschiedener Fette, oder auch ohne solche durch fraktionirte Destillation verschiedene Schmieröle, sowie einen als Farbe zu benutzenden grünen, festen, krystallinischen Stoff, Petrocene[1]) genannt. —

Ueber die Petroleumindustrie in den Vereinigten Staaten bringt auch die Berg- und hüttenm. Zeit.[2]) ausführliche Mittheilungen; vergl. ferner die vortrefflichen Berichte von Chr. Mosler u. A. unter *Literatur*.

R. Weber[3]) (in Berlin) prüfte Petroleum auf seine Entzündlichkeit und zwar stellte er seine Versuche an mit verschiedenen im Handel vorkommenden Petroleumsorten und mit Mustern, welche aus dem Lagerschuppen in Bremerhaven herstammten, sowie mit einer Probe der von der Petroleumraffinerie von A. Korff in Bremen producirten, unter dem Namen „Kaiseröl" in den Handel gebrachten Waare, auch mit Petroleum, wie es in den Berliner Detailgeschäften

1) Vergl. Jahresbericht 1876 p. 1111.
2) Berg- und hüttenm. Zeit. 1877 Nr. 2 p. 16; 3 p. 21.
3) R. Weber, Industrie-Blätter 1878 Nr. 2 p. 12; Deutsche Industriezeit. 1878 p. 6.

feil geboten wird. Zur Ausführung der Versuche diente der in Schweden zur Kontrole der Beschaffenheit des Leuchtpetroleums angewendete Apparat, bestehend aus einem mit einem Blechdeckel versehenen, von einem Wasserbade umschlossenen Kupfercylinder, von 75 Millim. Höhe und 50 Millim. Durchmesser, in welchen ein Thermometer eintaucht. Bei dem Gebrauche wird dieser Cylinder bis zu einer 40 Millim. unter dem obern Rande befindlichen Marke mit dem zu prüfenden Oele gefüllt und darauf vermittelst einer kleinen Spirituslampe die Temperatur des Wasserbades sehr langsam und zwar so weit gesteigert, bis über der Oeloberfläche sich Dünste zeigen, welche (bei etwas zur Seite geschobenem Deckel) vermittelst eines momentan eingeführten, an einem ausgespitzten Röhrchen brennenden Gasflämmchens entzündet werden können. Ausser diesen Versuchen wurde noch der Temperaturgrad ermittelt, auf welchen das Oel erwärmt werden musste, damit es ohne Docht (wie Spiritus) fortbrannte. Zu diesem Ende wurde der obige Kupfercylinder bis nahe zum Rande mit Petroleum gefüllt, damit die erforderliche Luft vorhanden war. Es ergaben sich folgende Resultate:

Petroleumsorte	Temperatur, bei der sich zuerst entzündliche Dünste zeigten	Temperatur, bei der nur erwärmtes Oel brannte
Franklin	23 bis 24° C.	34 bis 35° C.
Standard	21° C.	33° C.
Brillant	21 bis 22° C.	33 bis 34° C.
Economy	23° C.	36° C.
Central	26° C.	38° C.
Metropolitan . . .	25° C.	37 bis 38° C.
Hudson	23 bis 24° C.	36° C.
Imperial	20 bis 21° C.	31 bis 32° C.
Sunlight	23° C.	35 bis 36° C.
Berliner Petroleum .	23 bis 23½° C.	36 bis 37° C.
Kaiseröl	47 bis 48° C.	58 bis 60° C.

Wie aus vorstehender Tabelle ersichtlich ist, liegt der Verdunstungspunkt *(flashing point)* der untersuchten amerikanischen Petroleumsorten zwischen 20—21 und 26° C., und um 10—12° höher liegt der Wärmegrad, bei welchem diese Oele ohne Docht fortbrennen. Das untersuchte deutsche Fabrikat, das Kaiseröl, hat einen wesentlich höhern Verdunstungspunkt als die amerikanischen Muster, und auch entsprechend höher liegt der Punkt, wo es ohne Docht brennt. Unverkennbar gewährt dieses Oel daher eine grössere Sicherheit. — R. S. Merril[1]) beschrieb einen Petroleumprober, A. Bourgougnon[2]) eine Methode der Ermittelung der Menge der Naphta im Rohpetroleum durch das Araeometer.

1) R. S. Merril, Americ. Chemist VII Nr. 4 p. 121.
2) A. Bourgougnon, Americ. Chemist VII Nr. 4 p. 123.

K. Heumann[1]) (in Zürich) bespricht das **Möhringsöl und die Feuergefährlichkeit des käuflichen Petroleums.** In neuerer Zeit kommt ein vom Petroleum verschiedenes Lampenöl im Handel vor, welches trotz seines hohen Preises vielfach gekauft wird, weil der blendende Glanz seiner Flamme Jedermann überrascht. Das Oel soll von einer amerikanischen Gesellschaft aus Petroleum dargestellt werden, besitzt eine tiefgelbe Farbe ohne Fluorescens und einen schwachen, an Petroleum erinnernden Geruch. Es ist dickflüssig und zeigt bei 14° C. ein spec. Gew. von 0,846, während eine untersuchte Petroleumprobe bei jener Temperatur 0,794 spec. Gew. besass. Aus diesen Eigenschaften liess sich vermuthen, dass das neue, Möhringsöl genannte Leuchtmaterial ein Petroleum sein dürfte, von welchem die stark riechenden, specifisch leichten Theile abdestillirt worden sind. Um hierüber sicheren Aufschluss zu erlangen, wurde eine Probe des Oeles der fraktionirten Destillation unterworfen und es zeigte sich hierbei, dass erst bei 263° C. verdichtbare Dämpfe übergingen. Das zuerst erhaltene Destillat konnte an einem Glasstab, also ohne Vermittlung eines Dochtes, nicht entzündet werden, die späteren Destillate selbstverständig ebensowenig. Als zum Vergleich gewöhnliches Petroleum in ähnlicher Weise destillirt wurde, ging schon bei 120° C. eine leicht am Glasstab brennende Flüssigkeit über. Bei fortgesetzter Destillation stieg der Siedepunkt des rückständigen Oeles immer höher und als derselbe 263° C. erreicht hatte, also die Temperatur, bei welcher Möhringsöl zu sieden beginnt, wurde die Operation unterbrochen. War die Voraussetzung richtig, so musste der so von den leichtflüchtigen Theilen befreite Petroleumrückstand identisch mit Möhringsöl sein, was in der That konstatirt werden konnte. Aus dem Mitgetheilten ersieht man, dass das Möhringsöl eine neue Auflage des seiner Zeit sehr verbreiteten Solaröles ist, welches durch das billige amerikanische Petroleum vom Markt verdrängt wurde. Es fragt sich nun, woher man neuerdings zur Hoffnung veranlasst wurde, dem gewöhnlichen Petroleum durch das theure Möhringsöl Concurrenz machen zu können. Die Verkäufer geben an, dass Letzteres mehr Leuchtkraft besitze und langsamer verbrenne; um hierüber Aufschluss zu erhalten, wurden mit zwei Möhringslampen und zwei gleichgrossen Petroleumlampen Versuche angestellt. Die Flamme des Möhringsöles ist bei gleichem Oelverbrauch an sich wirklich heller als eine Petroleumflamme, letztere ist dafür aber grösser, so dass das Photometer nur dann zu Gunsten des Möhringsöles entschied, wenn nicht die gesammte Leuchtkraft der ganzen Flammen, sondern nur diejenige gleichgrosser Flammentheile photometrisch bestimmt wurde. Diese Lichtmenge ist als Helligkeit oder Glanz der Flamme in der ersten Kolumne nachstehender Tabelle angegeben.

---

1) K. Heumann, Hess. Gewerbebl. 1877 Nr. 10 p. 74; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 136; Dingl. Journ. CCXXIV p. 408, 525; Industrie-Blätter 1877 Nr. 28 p. 251.

Art der Lampen		Glanz der Flamme in Stearin-kerzen ausgedrückt	Wirkliche Leuchtkraft in Kerzen	Consum pr. Stunde in Litern	Kosten (1 Liter Möhrings-Oel = 80 Pf. 1 Liter Petroleum = 50 Pf.) pr. Stunde
Möhrings-Lampe	kleine	2,7	8,5	0,031	2,48
	grosse	3,7	19,2	0,052	4,16
Petroleum-Lampe	kleine	2,0	9,0	0,029	1,45
	grosse	3,0	19,0	0,052	2,60

Hiernach ist der Glanz der Möhringsflamme zwar grösser als bei Petroleum, aber die wirkliche Leuchtkraft steht ihm höchstens gleich. Der Konsum ist ebenfalls kaum verschieden, so dass der Schluss gezogen werden muss: So lange Möhringsöl nicht denselben Preis hat wie Petroleum, ist Letzteres bei gleicher Leistung entschieden als das billigere zu bezeichnen. Hiermit sei aber dem neuen Oele durchaus nicht der Stab gebrochen, da es in anderer Beziehung dem Petroleum so überlegen ist, dass die Mehrkosten wohl mindestens als aufgewogen betrachtet werden können. Der wichtigste Vorzug des Möhringsöles ist seine Ungefährlichkeit.

Das im Handel vorkommende Petroleum besitzt, wie der Verf. mit Recht hervorhebt, eine wahrhaft erschreckende Gefährlichkeit. Während in Hamburg die Verordnung besteht, dass kein Petroleum, welches unter 37° C. brennbare Dämpfe entwickelt, in den Handel gebracht werden darf, und auch in Hessen das Gesetz für Mineralöle, die unter 35° C. brennbare Dämpfe liefern, ganz besondere Vorsichtsmaassregeln vorschreibt, die für das Petroleum als weniger gefährlich keine Anwendung haben, ergab eine Untersuchung zahlreicher Petroleumproben, die aus den Detailhandlungen Darmstadt's bezogen wurden, dass das verkaufte Petroleum zum grossen Theil schon bei gewöhnlicher Zimmertemperatur (18° C.) brennbare Dämpfe resp. explosive Dampfgemische liefert. Keine einzige Probe konnte gefunden werden, die jenen Vorschriften genügt hätte. Manche Proben, deren Oel vielleicht schon etwas länger in schlecht verschlossenen Gefässen sich befunden hatte, gaben zwar nicht sofort brennbare Dämpfe, so doch beim Erwärmen auf 28—30° C. Als ein brennender Span in eine zur Hälfte gefüllte kleine Petroleumblechflasche (1 Liter haltend) eingetaucht wurde, erfolgte lebhafte Verpuffung und die Flasche erhitzte sich ziemlich bedeutend. Es ist klar, dass ein solches Verhalten sehr leicht Unglücksfälle zur Folge haben kann. Entweder wird das aus Amerika eingeführte Petroleum in den Hafenstädten nicht genügend controlirt, oder es werden nachträglich durch den seitherigen hohen Preis des Petroleums veranlasst, flüchtigere und gefährlichere Oele wie z. B. das galizische Petroleum beigemischt.

Der Hauptvortheil des Möhringsöles beruht auf seiner Ungefährlichkeit. Erst bei 135° C. liefert es brennbare Dämpfe und kann ohne Docht nur fortbrennen, wenn es zuvor auf 155° C. erhitzt worden war, während eine geprüfte Petroleumsorte schon bei 51° C. entflammt werden konnte. Möhringsöl bietet daher keinerlei Explosionsgefahr und ist in dieser Hinsicht dem Rüböl gleich zu stellen. An einem mit Möhringsöl getränkten Dochte schreitet die Entzündung in einer Minute etwa 7 Centim. fort; an gleichem Docht, welcher mit Petroleum benetzt ist, dagegen 46 Centim. in der Minute; also ist ganz abgesehen von der Explosionsgefahr das Petroleum allein hinsichtlich des rascheren Umsichgreifens der Flamme etwa 6—7 mal feuergefährlicher. Als weiterer Vortheil des Möhringsöles ist sein schwacher Geruch zu bezeichnen, und es bietet auch die zweckmässige Lampenconstruktion viel Annehmlichkeiten. So hat man nicht nöthig, beim Einfüllen des Oeles den Dochthalter abzuschrauben, sondern giesst das Oel durch die Mitte des hohlen Dochtes (Rundbrenner) in den Behälter ein. Die Cylinder sind etwas höher als die der Petroleumlampen, besitzen aber keine scharfe Einschnürung, weshalb anzunehmen ist, dass ein Zerspringen weniger häufig vorkommen dürfte. Die nothwendige Einengung der Flamme wird durch eine Messingkappe (ähnlich der bei Petroleumflachbrenner, aber mit kreisförmiger Oeffnung) bewirkt, was der Flamme ein schönes, ruhiges Ansehen ertheilt. Der hohe Preis des neuen Oeles steht seiner Einführung vorerst noch hindernd entgegen, wird aber durch die übrigen Vorzüge wohl ausgeglichen. Da wo es auf einige Pfennige Mehrkosten per Abend nicht ankommt, wird man das Möhringsöl dem Petroleum bei Weitem vorziehen; aber auch in Werkstätten, Lagerräumen, in welchen sich brennbare Stoffe aufgeschichtet finden, dürften die höheren Kosten durch die grössere Sicherheit vor Feuerschaden vollkommen aufgewogen werden. —

Seit einiger Zeit wird ein angeblich nicht explodirendes Petroleum unter der Bezeichnung Kaiseröl aus der Korff'schen Petroleumraffinerie in Bremen in den Handel gebracht [1]). Als Vorzüge desselben gegenüber dem gewöhnlicheu Petroleum wurden angegeben krystallhelle Farbe, vollständige Gefahr- und Geruchlosigkeit, sparsames Brennen und stärkere Leuchtkraft. Im bayerischen Gewerbemuseum in Nürnberg ist nun derartiges Kaiseröl untersucht worden. Es fand sich dabei, dass der Geruch schwach petroleumartig war, ausserdem trat noch ein Fruchtäthergeruch hervor. Das specifische Gewicht war 0,786, die Farbe wasserhell, im reflektirten Lichte fluorescirend. Die Entzündungstemperatur lag bei 50—51° C. Das untersuchte Petroleum besass mithin wohl alle Eigenschaften eines normalen pennsylvanischen Petroleums, allein durchaus keinen Vorzug gegenüber dem letztern, sondern dürfte wohl am besten als gewöhnliches, mit etwas Fruchtäther parfümirtes Petroleum zu bezeichnen sein.

---

1) Vergl. Deutsche Industriezeit 1877 p. 348.

Ueber die Entstehung des Petroleum stellte Mendelejeff[1]) eine eigenthümliche Hypothese auf[2]). Die von Vielen getheilte Annahme, das Erdöl sei ein Zersetzungsprodukt von Organismenresten[3]), verwirft Mendelejeff aus folgendem Grunde. Das Auftreten des Steinöls an der Erdoberfläche weist auf das Streben desselben hin, in den Erdschichten emporzusteigen, was jedenfalls dadurch bedingt wird, dass das Mineralöl leichter als das überall verbreitete Wasser ist. Aus diesem Grunde, wie auch wegen des Umstandes, dass in den Sandsteinen, in welchen viel Mineralöl enthalten ist, keine verkohlten Organismenreste aufgefunden werden, welche in den Entstehungsorten des Steinöles zugegen sein müssten, wenn dasselbe sein Entstehen den Organismenresten verdankte — denn es ist unmöglich, vorauszusetzen, dasselbe sei das einzige Produkt der Organismenveränderung —, ist man genöthigt, die Entstehungsorte des Steinöles unterhalb seiner Fundorte zu suchen. Da es aber im Kaukasus in den Tertiärschichten, in Pennsylvanien in devonischen und silurischen Schichten vorkommt, so muss sein Entstehungsort noch tiefer liegenden Schichten zugeschrieben werden. Nun können aber in den älteren Perioden, als die silurische, nicht viele Organismen gelebt haben. Deshalb erscheint die Voraussetzung, das Steinöl sei ein Produkt irgend eines Organismen-Zersetzungsprocesses, als eine sehr unwahrscheinliche. Mendelejeff geht nun von der Hypothese Laplace's über die Erdentstehung aus, wendet das Dalton'sche Gesetz auf den ursprünglichen Dampfzustand der Bestandtheile der Erdkugel an und nimmt mit Rücksicht auf die Dichtigkeit der Erde, sowie der Dampfdichte der Elemente eine Ansammlung von Metallen innerhalb der Erde an. Wenn man nun voraussetze, dass unter den Metallen Eisen vorwaltet, was nicht unwahrscheinlich ist, da dasselbe in Menge auf der Sonne und in den Meteorsteinen verbreitet ist, und die Existenz von Kohlenstoffverbindungen der Metalle zulässt, so wird dadurch nicht nur die Entstehungsweise des Steinöles, sondern es werden auch alle Eigenthümlichkeiten seines Vorfindens an solchen Orten, wo die Erdschichten in Folge von Gebirgsemporhebungen von der innern Seite einen Bruch erlitten haben müssen, begreiflich. Durch einen auf diese Weise entstandenen Riss musste das Wasser zu den Kohlenstoffmetallen dringen, bei hoher Temperatur und hohem Druck auf dieselben einwirken und dabei Metalloxyde und gesättigte Kohlenwasserstoffe bilden. Die letzteren stiegen in Dampfform bis zu denjenigen Erdschichten empor, wo sie sich verdichteten und die lockeren Sandsteine, welche viel ölartige Produkte aufzunehmen fähig sind, durchtränkten. Mit einer solchen Erklärung der Entstehung des Steinöles vertragen

1) Mendelejeff, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 229; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 115; Industrie-Blätter 1877 Nr. 13 p. 121.

2) S. Kern (Chemic. News XXXVI Nr. 922 p. 89) äussert sich anerkennend über die von Mendelejeff ausgesprochene Hypothese.

3) Vergl. Jahresbericht 1876 p. 1112 und 1113.

sich viele andere Naturerscheinungen: das Vorherrschen von Elementen von geringem Atomgewicht an der Erdoberfläche, die Verbreitung des Mineralöles in geraden Linien oder in Bogen grosser Kreise, der Zusammenhang desselben mit dem Vulkanismus, welcher von vielen Forschern und besonders von Abich beobachtet war, die magnetischen Erscheinungen der Erde und viele andere Naturerscheinungen. — S. P. Sadtler[1]) (von der Pennsylvania University in Philadelphia) macht in einem längeren Aufsatze über die Constitution des pennsylvanischen Petroleums darauf aufmerksam, dass die geologischen Grundlagen über das Petroleum noch viel zu lückenhaft seien, um sich jetzt schon für die eine oder die andere der veröffentlichten Theorien auszusprechen.

C. Hell und E. Medinger[2]) stellten Versuche an über die Oxydation der im Rohpetroleum enthaltenen Säure $C_{11}H_{20}O_2$. Diese früher bereits gefundene Säure haben die Verff. jetzt in grösserer Quantität und im Zustande der Reinheit erhalten und ihre Oxydation durch Chromsäuremischung und Salpetersäure ausgeführt. Hierbei tritt ausser Essigsäure noch eine Säure auf, welche ein Silbersalz mit circa 40,5 Proc. Silber gibt; dies würde sehr nahe dem Silbergehalte des nonylsauren Silbers (40,75) entsprechen. Es ist noch nicht möglich gewesen, über die Natur dieser letzteren Säure genauere Aufschlüsse zu erhalten. Es wäre auch möglich, dass dieselbe nicht Nonylsäure, $C_9H_{18}O_2$, sondern eine wasserstoffärmere $C_9H_{16}O_2$, wäre.

Nach Arnold Heintz[3]) (in Osterfeld bei Naumburg a/S.) verwendet man gegenwärtig mit Vortheil für die trockne Destillation der Braunkohlen Cylinder aus Chamotte (vergl. Seite 588). L. Grotowsky-Köpsen[4]) veröffentlichte eine ausführliche Abhandlung über den gegenwärtigen Stand der Paraffin- und Mineralöl-Gewinnung in der Provinz Sachsen (welche K. Müller's Arbeit[5]) über den nämlichen Gegenstand theilweise ergänzt).

L. Grotowsky-Köpsen[6]) theilt die Ergebnisse seiner Untersuchung des Pyropissits aus den Braunkohlen bei Weissenfels und Zeitz in der Provinz Sachsen mit. Es gab bei der Destillation

1) S. P. Sadtler, Americ. Chemist VII Nr. 5 p. 181.

2) C. Hell und E. Medinger, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 451; Chem. Centralbl. 1877 p. 322.

3) Arnold Heintz, Thonindustrie-Zeit. 1877 Nr. 8 p. 60.

4) L. Grotowsky-Köpsen, Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen 1877 XXIV Lieferung 6 (daraus über die Geschichte dieser Industrie in Zeitschrift für die Paraffin-, Mineralöl- und Braunkohlen-Industrie 1877 Nr. 17 p. 63; über den Braunkohlentheer, ibid. Nr. 23 p. 95; über die Wirkung des Lichtes auf Mineralöle, ibid. Nr. 14 p. 53).

5) Jahresbericht 1876 p. 1110.

6) L. Grotowsky-Köpsen, Zeitschrift für die Paraffin-, Mineralöl- und Braunkohlen-Industrie 1877 Nr. 21 p. 89.

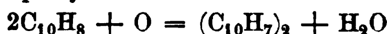
Theer . . .	66,06
Koks	26,15
Verlust . . .	7,79
	100,00

Aus dem Theer wurden wiederholt 23 Proc. Paraffin erhalten; bei 66 Proc. Theer berechnet sich das aus trocknem und reinstem Pyropissit zu erzeugende Paraffin auf 15,22 Proc.

J. Grabowski[1]) lieferte authentische Nachrichten über den galizischen Ozokerit und das Ceresin. Der galizische Ozokerit kommt hauptsächlich in Boryslaw bei Drohobycz u. in Dzwiniacz bei Stanislawow vor. Beide Ortschaften liegen am nördlichen Fusse des Karpathengebirges; die Formation ist miocen und von einiger Wichtigkeit in Bezug auf ihre Petroleumquellen. Die Produktionsmenge erreichte im Jahre 1875 die Höhe von 20 Mill. Kilogrm., wovon allein über 18 Mill. Boryslaw lieferte. Nach F. v. Hauer beweisen die grossen Salzkrystalle, welche man im Ozokerit findet, und die in den Petroleum führenden Schichten entspringenden Salzquellen, dass diese Schichten zu der Zone der neogenen Kalkformation gehören. Sie enthalten sowohl das flüssige Oel als auch das feste Erdwachs theils in mehr oder weniger regelmässigen Betten, theils in Spalten und Höhlungen. Die Ausbeutung geschieht mittelst Schächten und Stollen, von denen die ersteren 40 bis 80 Meter tief und 1 Meter weit, die letzteren im Allgemeinen sehr kurz sind, weil die Ventilation sehr primitiver Art ist, und Gase in bedeutender Menge zugegen sind. Die Schächte gehen Anfangs durch 8—10 Meter groben Sand, dann durch blauen Lehm und plastischen Thon, welcher zahlreiche Lagen von Mergel, Schiefer und Sandstein enthält. In diesem Thone stösst man, gewöhnlich in einer Tiefe von 40—50 Meter, auf Petroleum und Ozokerit. Letzterer bildet Klumpen oder Lager von 1—3 Fuss Dicke, die Klumpen mitunter mehrere hundert Kilogramm schwer. Dieser natürliche Ozokerit ist durchscheinend, rein honiggelb von Farbe, und so hart wie gewöhnliches Bienenwachs. Häufiger trifft man jedoch den Ozokerit in dünnen Lagen und kleinen Stücken an, welche von der Gangart getrennt werden müssen. Die kleinsten Stücke kann man nur durch einen Waschprocess gewinnen. Ausser diesem reinen Ozokerit gibt es noch mehrere Varietäten, welche sich davon durch Härte und Farbe unterscheiden. Die beste Qualität muss rein gelb oder grünlich aussehen und sich leicht zwischen den Fingern kneten lassen; nach dem Umschmelzen bildet es das Prim-Erdwachs, welches durchgängig zur Bereitung des Ceresins dient. Die geringeren Arten sind schwarz und entweder sehr weich (wegen eines Gehaltes an Petroleum) oder sehr hart, vom Ansehen des Asphaltes und

1) J. Grabowski, Zeitschrift des allgem. österr. Apoth.-Vereins 1877; Pharm. Centralhalle XVIII p. 139; Zeitschrift für die Paraffin-, Mineralöl- und Braunkohlen-Industrie 1877 Nr. 21 p. 83; Chem. Centralbl. 1877 p. 464; Americ. Chemist VII Nr. 4 p. 123.

schwer schmelzbar. Diese Arten verwendet man hauptsächlich zur Gewinnung von Paraffin. Zuweilen findet man auch Ozokeritstücke, welche sehr fest, von der Härte des Gypses sind, über 100° C. schmelzen und Dichroismus zeigen (im auffallenden Lichte dunkelgrün und im durchgehenden rein gelb aussehen). Die Zusammensetzung des Ozokerits wird am besten durch die Formel CnH_2n ausgedrückt. Ueber seine Entstehung hat man bis jetzt nur Vermuthungen. Nach dem Verf. ist es wahrscheinlich ein Produkt der Oxydation und Verdichtung von Petroleum-Kohlenwasserstoffen. Man weiss, dass Kohlenwasserstoffe, wie z. B. das Naphtalin, bei ihrer Oxydation keine Sauerstoff enthaltenden Produkte sondern Dinaphthyl bilden:

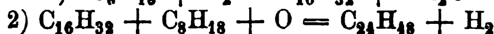


$$2C_{10}H_8 + O = (C_{10}H_7)_2 + H_2O$$

Unterliegen einer ähnlichen Oxydation das Hexan oder Octan, so erhält man Verbindungen von der Formel CnH_2n, welche wiederum Kohlenwasserstoffe von hohem Schmelzpunkte geben, z. B.



$$1)\ 2C_8H_{18} + O_2 = C_{16}H_{32} + 2H_2O$$



$$2)\ C_{16}H_{32} + C_8H_{18} + O = C_{24}H_{48} + H_2$$

Durch diese Hypothese kann die Entstehung des Petroleums auf eine Oxydation des Sumpfgases zurückgeführt, und so der enge Zusammenhang zwischen Ozokerit, Petroleum und Steinkohle auf einfache Weise erklärt werden. Wie oben bemerkt, wird der rohe Ozokerit von der Gangart durch Schmelzen befreit und auf Paraffin oder Ceresin verarbeitet. Die Operation wird entweder durch direktes Feuer oder durch Dampf ausgeführt. Im ersten Falle bringt man den Ozokerit in eiserne Kessel von etwa anderthalb Meter Durchmesser und einem Meter Tiefe, erhitzt zum Schmelzen, zieht das flüssige ab, lässt zum Rückstande Wasser treten und erhitzt — diesmal mittelst Dampf — abermals, wobei der noch vorhandene Rest des Ozokerits sich auf dem Wasser ansammelt. Nachdem dieser Rest mit dem vorigen vereinigt worden ist und die anhängenden Unreinigkeiten in der Ruhe sich abgelagert haben, giesst man das klare Fluidum in eiserne Formen, welche 50—60 Kilogrm. fassen und versendet das Produkt in solchen Blöcken. Es kommen hauptsächlich zwei Sorten Ozokerit in den Handel, welche als Prima und Secunda unterschieden werden. Prima soll keine erdigen Einmengungen enthalten, in dünner Schicht durchscheinend, grünlich braun bis gelb gefärbt sein. Secunda ist dunkelbraun, matt, weicher und mit Unreinigkeiten durchsetzt. Beide dienen zur Gewinnung theils von Paraffin und Beleuchtungsölen, theils von Ceresin. Zu ersterem Zwecke unterwirft man den Ozokerit in Quantitäten von 700—1000 Kilogrm. der Destillation aus eisernen Retorten über freiem Feuer und erhält dabei:

Benzin	2	bis	8	Proc.
Naphta	15	„	20	„
Paraffin	36	„	50	„
Schwere Oele (Schmieröle)	15	„	20	„
Rückstand	10	„	20	„

Für das Ceresin[1]) verwendet man nur den reinsten Ozokerit. Die Behandlung geschieht mit Schwefelsäure und Thierkohle, die Einzelheiten davon werden aber geheim gehalten und sind durch Patente geschützt. Im Allgemeinen schmilzt man den Ozokerit mit concentrirter Schwefelsäure und dem kohligen Rückstande von der Fabrikation des gelben Blutlaugensalzes, presst, behandelt abermals mit solchem Rückstande und filtrirt. 100 Theile Prima geben 60—70 Theile weisses Produkt, welches in seinen Eigenschaften dem Bienenwachse sehr nahe steht und deshalb Ceresin genannt worden ist. Durch Färben ertheilt man ihm das Ansehen gelben Wachses.

F. v. Koschkull[2]) (in Tiflis) bringt eine Schilderung des Vorkommens von Ozokerit im Kaukasus. Zuerst wurde der Ozokerit im Kaukasus in der zweiten Hälfte der fünfziger Jahre bekannt und zwar auf die Weise, dass armenische Kaufleute denselben auf den Märkten der persischen Städte Asterabad und anderer, unweit des südlichen Ufers des kaspischen Meeres, im Handel fanden, wo der Ozokerit von der Insel Tschelekan (auch von der Ostküste des kaspischen Meeres) herstammend, als Ersatzmittel für Bienenwachs, um zum Einschmieren der Fäden bei der Weberei gebraucht zu werden, verkauft wurde. Die ersten Probestücke dieses Ozokerits wurden um dieselbe Zeit von einem armenischen Kaufmanne mit Namen Bojaloff an den Apotheker N. Witte nach Tiflis gebracht mit der Bitte, dieselben einer Untersuchung zu unterwerfen. Nachdem es sich erwiesen hatte, dass diese Ozokeritstücke sehr reich an Paraffin waren, dessen Gewinnung grosse Vortheile zu geben versprach, und von der anderen Seite Bojaloff die Versicherung gab, beständig grosse Massen dieses Rohmaterials beschaffen zu können, bildete sich, durch diese beiden Herren angeregt, in der Stadt Tiflis eine Gewerkschaft von mehreren Kapitalisten mit der Absicht den Ozokerit der Insel Tschelekan auf Paraffin und andere Produkte zu verarbeiten. — Zur Anlage der beabsichtigten Fabrik erbat sich diese Gewerkschaft von der Regierung die Insel Swjatoi, welche unweit der Landspitze Rytscharen an der Westküste des kaspischen Meeres liegt; nachdem dieser Wunsch der Gewerkschaft im Jahre 1859 von der Regierung gestattet war, wurde in demselben Jahre der Bau der Fabrik angefangen und zum Sommer des Jahres 1861 konnte die Paraffinfabrik, deren Anlage gegen 150,000 Rubel kostete, schon in Thätigkeit gebracht werden. Jedoch in Folge eines Brandes musste die Thätigkeit derselben auf ein Jahr eingestellt werden; die durch diesen Vorfall vernichteten Fabrikanlagen wurden während dieser Zeit von Neuem mit verschiedenen Verbesserungen, welche gegen 100,000 Rubel kosteten, ausgebaut und im Winter des Jahres 1862 war die Fabrik von Neuem im Gange.

1) Jahresbericht 1873 p. 891; 1876 p. 1109.
2) F. v. Koschkull, Zeitschrift für die Paraffin-, Mineralöl- und Braunkohlen-Industrie 1877 Nr. 19 p. 73.

Leider dauerte auch dieses Mal die Thätigkeit der Paraffinfabrik nicht lange, denn nach Verlauf eines Jahres trat ein zweiter Brand ein, der einen solchen Schaden anrichtete, dass von der Zeit an die Gewerkschaft sich niemals von diesem Unglück hat erholen können und die Fabrik daher nach unterbrochener zweijähriger Thätigkeit eigentlich als vollständig eingegangen zu betrachten ist. Abgesehen von diesen Feuerschäden, haben am Eingehen der Paraffinfabrikation auf benannter Insel noch zwei Umstände einen bedeutenden Antheil gehabt; nämlich 1) die ungünstigen Preise für das anzuschaffende Rohmaterial und 2) die beschränkten Quantitäten desselben, die käuflich angeschafft werden konnten. Anfänglich wurde der Ozokerit pro Pud gleich $16^{1}/_{8}$ Kilogrm. mit 30 Kopeken[1]) bezahlt, später aber schon mit 60 Kopeken und schliesslich mit 1 Rubel 20 Kopeken und auch sogar mit 1 Rubel 60 Kopeken; diese bedeutende Preisveränderung wirkte natürlich sehr ungünstig auf die zu erzielenden Vortheile und trug überhaupt zur Herabstimmung der Gewerkschaft hinsichtlich der Fortsetzung dieses Unternehmens bei.

Im Ganzen kann angenommen werden, dass auf der Insel Swjatoi gegen 60000 Pud Ozokerit verarbeitet worden sind, woraus gegen 20000 Pud Paraffinkerzen und ebensoviel Paraffinöl in den Handel kamen. Die Kerzen wurden damals zu 16 Rubel pro Pud verkauft und das Paraffinöl zu 12 Rubel.

Was die Ergiebigkeit der Ozokeritlagerstätten anbetrifft, welche natürlich einen grossen Einfluss auf die durch Ankauf für die Fabrik zu beschaffenden Quantitäten des Rohmaterials haben musste, kann man sagen, dass diese Lagerstätten sich bei Weitem nicht so reichhaltig erwiesen hatten, als man es im Voraus, gestützt auf das Aussagen der Bewohner der Insel Tschelekan, glauben konnte. Diese Insel besitzt viele Naphtabrunnen und natürliche Quellen derselben, in deren Nähe auch die Ozokeritvorkommnisse sich befinden; Letztere bilden nesterförmige Einlagerungen in losen, etwas thonigen Sandschichten, die auf den schiefrigen Thonen und Muschelkalken der aralokaspischen Formation aufliegen, in deren Schichten eigentlich die Naphtabrunnen abgeteuft sind, und daher als die jüngsten Schichtbildungen dieser Insel betrachtet werden können. Diese Ozokeritnester sind von sehr verschiedener Grösse; meistens haben sie einen sehr geringen Umfang und sind sporadisch in den Sandschichten vertheilt, so dass der Abbau dieser Nester mit grossen Schichtenabtragungen verbunden war. Alle diese Umstände, die nicht zu Gunsten einer grossen Ergiebigkeit dieser Ozokeritvorkommnisse sprechen, sind auch als Beweggründe dessen zu betrachten, dass der Abbau dieser Lagerstätten auf der Insel Tschelekan, welcher grossen Veränderungen hinsichtlich der Ausbeute an Rohmaterial ausgesetzt war, nach einer kurzen Reihe von Jahren ganz eingestellt wurde; in Folge dieser Veränderlichkeit der

1) 1 Kopeke = $3^{1}/_{4}$ Reichspfennig.

Ausbeute litt die Fabrik auf der Insel Swjatoi auch fortwährend Mangel an Bearbeitungsmaterial, was auch mitunter dazu beitrug, dieselbe ins Stocken zu bringen. Das sporadische Vorkommen des Ozokerits als wie die geringe Ergiebigkeit der sehr nahe zu Tage liegenden Nester liessen sich dadurch erklären, dass auf Grund aller physikalischen Erscheinungen, die man auf der Insel wahrnehmen kann, als wie z. B. des Vorhandenseins der Schlammvulkanthätigkeit, der heissen salzhaltigen Schwefel-Quellen und der Gasemanationen in Verbindung mit den Naphtavorkommnissen, in deren nächster Umgebung auch die Ozokeritnesterbildungen um die Ablagerungen des natürlichen Asphaltes sich befinden, wohl die Vermuthung gestattet wäre, dass der Ozokerit ein Umsatzprodukt der vorhandenen Naphta ist, die ihrerseits als ein Condensationsprodukt der gasförmigen Kohlenwasserstoffe betrachtet werden kann. — Gestützt auf diese Vermuthung und auf die Erfahrung hinsichtlich der geringen Ergiebigkeit der Ozokeritnester, sollte man auf der Insel Tschelekan eigentlich die Naphta als das an Paraffin reichhaltigste Rohmaterial betrachten und in letzter Hinsicht nicht allein dem Ozokerit die Aufmerksamkeit schenken. — In Bezug auf die geringe Ergiebigkeit der Insel Tschelekan an Ozokerit muss noch der Umstand in Betracht genommen werden, dass die thonigen Sandschichten, die den Ozokerit nesterförmig einschliessen, die obersten Ablagerungen der Insel bilden und in Folge ihrer schwachen Haltbarkeit sehr stark unter dem Einflusse der Erosion sich befinden; diese Ozokerit-haltigen Schichten besitzen keine grosse Continuität, sondern sind im Gegentheil sehr stark durchfurcht und sogar durch kleine Schluchten durchschnitten und erscheinen sehr abgetragen, so dass dieselben sehr oft einzeln stehende kegelartige Erhöhungen bilden; dass diese Schichten so zu sagen als von der Natur selbst abgebaut erscheinen, bestätigt sich noch dadurch, dass man überall in den tiefer gelegenen Stellen der Insel Tschelekan abgerundete Stücke von Ozokerit nebst anderen kleinen Geröllsteinen an der Oberfläche liegend finden kann. — Aus allen diesen Gründen ist es wohl zu bezweifeln, dass die Ozokeritvorkommnisse der Insel Tschelekan für die Paraffinerzeugung von Bedeutung sein können. Für den Fall aber, dass mit der Zeit auf dieser Insel, wo gegenwärtig recht viele Bohrungen auf Naphta angelegt sind, alle diese Vermuthungen und Erfahrungen hinsichtlich der Ergiebigkeit der Ozokeritnester sich nicht bewahrheiten und man in der Zukunft andere reichhaltige Vorkommnisse dieses Rohstoffs finden würde, kann in Bezug auf die Transportfrage des Letzteren nach Deutschland und besonders nach Wien, Folgendes hinzugefügt werden. Der Weg von der Insel Tschelekan aus auf dem kaspischen Meere nach Astrachan, auf der Wolga nach Nischni-Nowgorod und dann per Eisenbahn nach Deutschland, würde den Werth des Rohstoffs sehr vertheuern. In dieser Hinsicht würde gegenwärtig folgender vorzuschlagende Weg zum Schwarzen Meere nach Odessa vorzuziehen sein. Auf demselben konnten die Transportkosten pro Pud, gleich $16^1/_3$ Kilogrm., so angenommen werden:

Von der Insel Tschelekan nach Astrachan . . .	10	Kopeken
Von Astrachan die Wolga hinauf bis zur Stadt Zarisin	10	„
Von der Stadt Zarisin bis zur Stadt Kalatsch am Don, per Eisenbahn	10	„
Von Kalatsch den Don herunter bis zur Stadt Rostow	20	„
Von Rostow übers Asow'sche und Schwarze Meer nach Odessa	50	„
	100	Kopeken
	oder 1 Rubel (= 3,14 Mark).	

Sobald aber die Bahnstrecke von der Stadt Baku, am kaspischen Meere, bis Tiflis beendet sein wird, kann ein anderer und vielleicht wenn auch nicht gerade billigerer, so doch mehr direkter und zur schnelleren Beförderung günstigerer Weg nach Odessa eingeschlagen werden und zwar: Von der Insel Tschelekan nach Baku übers kaspische Meer: von Baku nach der Stadt Poti, dem Schwarzen Meere, per Eisenbahn und dann per Schiff nach Odessa. Einmal nach Odessa gelangt, könnte der Ozokerit sehr leicht über Galaz, die Donau hinauf bis nach Wien gehen. Ausser den Ozokeritvorkommnissen auf der Insel Tschelekan sind in letzter Zeit auch Fundorte desselben am nordwestlichen Abhange des Kaukasus im Kubangebiete entdeckt worden; der Ozokerit ist in dieser letzten Gegend auf der Grenze zwischen der oberen Kreideformation und den untersten Tertiärschichten und zwar in den letzten Ablagerungen eingeschlossen; leider sind gegenwärtig diese Fundorte noch nicht genug bergmännisch untersucht, noch viel weniger abgebaut: sobald dieses Letztere aber der Fall sein wird, denn zu diesem Zwecke hat sich schon eine Gewerkschaft eingefunden, und diese Lagerstätten ergiebig sein werden, so könnten diese Ozokeritfundorte in Folge einer mehr günstigen Lage wohl für den Export dieses Rohstoffs von Wichtigkeit sein. Die Ozokeritvorkommnisse des Kubangebietes befinden sich blos einige Meilen südlich vom Kubanfluss, der schiffbar ist; daher könnte der Transport des Rohstoffes, abgesehen der wenigen Meilen des Landweges, bis Odessa per Wasser bewerkstelligt werden und zwar: Auf dem Kubanfluss bis zur Stadt Temrjuk am Asow'schen Meere; auf dem letzteren bis zur Stadt Kertsch und auf dem Schwarzen Meere von letzter Stadt bis Odessa. —

Cogniet[1]) verarbeitet (nach einem französischen Patente) den Ozokerit auf folgende Weise. Man befreit ihn zuerst durch Schlämmen und Behandeln mit Wasserdampf von allen Erdtheilen und destillirt ihn dann mittelst bis auf 283° erhitzter Wasserdämpfe. Es geht über Paraffin und flüssige Kohlenwasserstoffe, sowie amorpher Ozokerit, welch' letzterer von neuem mit überhitzten Wasserdämpfen behandelt wird. Das durch ein Doppelfilter von den Destillationsprodukten abgeschiedene Paraffin wird durch Thierkohle entfärbt. — C. M. Piel-

1) Cogniet, Bullet. de la soc. chim. 1878 XXIX Nr. 2 p. 95.

sticker[1]) (in London) nahm ein engl. Patent auf die Raffination von Ozokerit. Man behandelt den Rohstoff in der Wärme mit Schwefelsäure, wäscht mit Wasser, rührt die geschmolzene Masse mit kohlensaurem Baryt und Aetznatron um und filtrirt endlich durch Stücke von gebranntem Thon. Matscheko[2]) (der Urheber der Ceresinindustrie) liess sich ein neues Schmiermaterial, den Mineraltalg, patentiren, welches sich von dem gewöhnlichen Talg neben hoher Schmierfähigkeit durch grosse Widerstandskraft gegen zersetzende Einflüsse, namentlich durch höhere Temperatur auszeichnet.

Literatur.

1) Zeitschrift für die Paraffin-, Mineralöl- und Braunkohlenindustrie mit besonderer Berücksichtigung der Petroleumindustrie. Herausgegeben vom Verein für Mineralöl-Industrie zu Halle a/S. Redigirt vom Bergrath Bischof. Halle 1877.

2) Bericht über die Weltausstellung in Philadelphia 1876, herausgegeben von der Oesterr. Commission. Heft VIII: Die Petroleum-Industrie in Nordamerika von H. Höfer, Wien 1877.

3) Chr. Mosler (Salinendirektor in Schönebeck), Die Petroleum-Industrie der Vereinigten Staaten von Nordamerika im Jahre 1876. Aus dem Deutschen Reichsanzeiger durch Zeitschrift für die Paraffin- etc. Industrie 1877 Nr. 2 pag. 4; 3 pag. 5. —

4) Hörnecke (Bergdirektor in Saarbrücken), Das Petroleum in den Vereinigten Staaten von Nordamerika. 1877. Zeitschrift für die Paraffin- etc. Industrie 1877. Nr. 7 p. 21.

5) C. A. Martius (in Berlin), Die amerikanische Petroleumindustrie, Sitzungsberichte des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses, Berlin 1877 (daraus in Dingl. Journ. CCXXV p. 504).

6) F. A. Abel (Chemist to the War Department), Report to the Secretary of State for the Home Department on the Subject of the Testing of Petroleum, London 1877.

Preisausschreiben.

Für 1877 und 1878 wurde von dem Vereine zur Beförderung des Gewerbfleisses in Berlin folgende Honorarausschreibung ausgesetzt: 1500 Mark für

---

1) C. M. Pielsticker, Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVIII Nr. 4/5 p. 237; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 1759.

2) Dingl. Journ. CCXXIII p. 108.

eine Arbeit, durch welche die Möglichkeit nachgewiesen wird, die hochsiedenden Oele des Braunkohlentheers vermittelst eines technisch ausführbaren Verfahrens in solche Kohlenwasserstoffe überzuführen, welche als Grundlage der Anilin- und Alizarinfarbenfabrikation dienen.

Lampen.

Verwendung der elektrischen Beleuchtung. An der Verbesserung der Apparate zur elektrischen Beleuchtung hat man während der letzten Jahre eifrig gearbeitet. Die billige Herstellung elektrischer Ströme von hoher Spannung, welche für Beleuchtungszwecke erforderlich sind, gelang zuerst den Bemühungen von W. Siemens, Pacinotti, Gramme u. A., welche die sogenannten dynamoelektrischen und elektromagnetischen Maschinen construirten und damit die complicirten galvanischen Batterien durch mechanische Vorrichtungen ersetzten. An der Verbesserung dieser Maschinen und der zweckmässigen Anordnung der einzelnen Theile hat sich ausser Gramme besonders v. Hefner-Alteneck betheiligt. In neuester Zeit hat in Paris eine neue dynamoelektrische Maschine von Lontin besonderes Aufsehen erregt, welche ebenfalls speciell für Beleuchtungszwecke construirt ist und sich von den früheren Maschinen dadurch unterscheidet, dass mit einem Apparate mehrere elektrische Ströme erzeugt werden. Es ist dies dadurch erreicht, dass auf einem in Umdrehung versetzten Rade mehrere von einander unabhängige Drahtrollen sternförmig angeordnet sind, die sich an den sie umgebenden festen Elektromagneten vorbeibewegen. Jede dieser Drahtrollen liefert einen Induktionsstrom für sich, der isolirt zu einer Lampe geführt wird. Eine derartige Maschine mit 24 Induktionsrollen und ebenso vielen Electromagneten wurde zur Beleuchtung einiger Säle des Louvre verwendet und hat besonders durch die gleichzeitige Speisung mehrerer Lampen und durch die Möglichkeit, beliebige derselben zu löschen oder zu zünden, überrascht. Eine ähnliche Anordnung der Induktionsrollen ist von Jablochkoff vorgeschlagen worden, über dessen Erfindung Denayrouze der französischen Akademie kürzlich berichtet hat. Das Hauptgewicht bei der Erfindung von Jablochkoff[1]) liegt hiernach in der Lampe, welche die bisher construirten complicirten Regulatoren überflüssig macht und zugleich gestattet, mit Einem Strome von grosser Intensität mehrere Lampen zu speisen. Eine gleichmässige Beleuchtung mit elektrischem Licht ist bekanntlich nur dann möglich, wenn die beiden gegen einander gekehrten Kohlenspitzen, zwischen denen der Strom übergeht, sich in constanter Entfernung befinden. Die Erhaltung eines gleichbleibenden

1) Paul Jablochkoff, Compt. rend. LXXXIII p. 813; LXXXIV p. 750; Dingl. Journ. CCXXIII p. 221; CCXXVII p. 159; Chemic. News 1877 XXXV Nr. 911 p. 196; 915 p. 258; 917 p. 262; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 255 und 261; Industrie-Blätter 1877 Nr. 4 p. 34; Journ. f. Gasbeleuchtung 1877 p. 297.

Abstandes dieser Spitzen wird besonders dadurch schwierig, dass die Kohlen ungleichmässig verzehrt werden und die positive Spitze rascher abbrennt als die negative. Die Lampen von Dubosc, Foucault, Gaiffe, Serrin etc. und besonders von v. Hefner-Alteneck suchen diese Schwierigkeiten so viel als möglich zu beseitigen und ein Verlöschen der Lampen durch eine zu grosse Entfernung der Kohlenspitzen zu vermeiden, machen aber die Anwendung eines complicirten Uhrwerkes, theilweise mit sinnreicher elektrischer Regulirung, nothwendig. Jablochkoff hat nun in seiner Lampe die Kohlen parallel neben einander gestellt und sie in eine isolirende Schicht, welche mit den Kohlen abschmilzt, respektive verflüchtigt wird, eingebettet. Wenn diese Anordnung der Kohlen zu einer elektrischen Kerze, wie es scheint, die früheren Regulatoren überflüssig zu machen im Stande ist, so ist damit eine bedeutende Vereinfachung der Apparate zur elektrischen Beleuchtung erreicht.

Die Zusammensetzung der isolirenden Substanz bei Jablochkoff's Lampe, in welche die Kohlenstäbchen eingebettet sind, ist beliebig, denn man kann die meisten erdigen Substanzen anwenden. Die am schwersten schmelzbaren Substanzen verflüchtigen sich, wenn sie in den Volta'schen Bogen eingeführt werden, und lassen sich als Material zur Bildung der elektrischen Kerze verwenden. Es wurden verschiedene Mischungen als Isolatoren angewendet; die einfachste derselben besteht aus Sand und Glaspulver. Das Licht, welches bei dem heftigen Glühen der Substanzen entsteht, erzeugt einen analogen Effekt wie das Drummond'sche Kalklicht. Bei Anwendung dieser elektrischen Kerze erhält man durch gleiche Stromstärke etwa die doppelte Lichtmenge wie bei Verwendung von Regulatoren. Endlich ist es gelungen, das durch einen einzigen Strom erzeugte elektrische Licht zu theilen; mit einer einzigen Gramme'schen Maschine gewöhnlicher Grösse aus dem Atelier Brequet's konnten drei elektrische Kerzen zu gleicher Zeit gespeist werden.

Die Ausführbarkeit der in Rede stehenden Erfindung ist vollständig entschieden. Es hat sich gezeigt, dass 1. die Anordnung der Kohlen als Kerze den Regulator ersetzen kann, 2. dass es möglich ist, auf diese Weise mehrere Lampen durch eine einzige elektrische Maschine zu speisen. Um diese beiden Behauptungen ausser allen Zweifel zu setzen, wurde einer der Hauptsäle der Magazine des Louvre während einer Woche jeden Abend mit mehreren Lampen erleuchtet. Seit den ersten Versuchen mit der elektrischen Kerze erkannte man, dass, wenn man mit derselben ein continuirlicheres Licht als mit den Regulatoren erhält, und wenn es gelingt, mehrere Lichtquellen auf einmal durch einen elektrischen Strom zu speisen, dieses zweifache Resultat der Wirkung des Stromes auf die zwischen den beiden Kohlenstäbchen befindliche isolirende Substanz zuzuschreiben sei. Der Volta'sche Bogen stellt, indem er diese Masse schmilzt, für den Strom zwischen den beiden Kohlenenden eine besser leitende Schicht her, als der Isolator im festen Zustand ist. Der

Versuch zeigte, dass bei einer gewissen Spannung des von der Maschine erzeugten Stromes die Grenze, bis zu welcher der Strom durch den flüssigen Leiter getheilt werden kann, gross genug ist, um eine grössere Zahl leuchtender Punkte von verhältnissmässig grosser Leuchtkraft zu erzeugen. Auf solche Weise wurden bis zu 8 Kerzen durch den Wechselstrom einer einzigen Maschine gewöhnlicher Grösse gespeist. Jablochkoff versuchte alsdann die Wirkung des elektrischen Funkens, der durch einen Strom von grosser Spannung erzeugt wurde, auf feuerfeste Körper. Er führte in den (primären) Hauptstrom der Maschine den innern Draht einer Reihe von Induktionsrollen und liess die Funken des inducirten (secundären) Stromes auf Kaolinstäbchen wirken, welche einfach zwischen die beiden Enden des äussern Drahtes jeder Rolle gelegt waren. Obwohl der Strom nicht die nöthige Stärke besass, um das zwischengelegte Kaolinstäbchen zum Schmelzen zu bringen, wurde dasselbe zum Glühen erhitzt. Man liess den Strom zuerst auf einen bessern Leiter, der gewissermaassen den Strom anziehen sollte und auf dem Rande des Kaolinstäbchens befestigt war, übergehen. Das flache Kaolinstäbchen stellte so einen Leiter mit grossem Widerstand dar, welcher beim Durchgang eines Stromes von hoher Spannung weissglühend wurde und ein schönes Licht aussendete. Es zeigte sich ein gewisser, wenn auch sehr schwacher Verbrauch an Kaolin, so dass während des Versuches auf dem ganzen leuchtenden Theil des Kaolinstäbchens eine Abnutzung von etwa 1 Millim. erfolgte. Die Erscheinung, welche man auf diese Weise zwischen den Drähten der Induktionsrolle beobachtet, ist ein herrliches leuchtendes Band, welches eine weit grössere Länge annehmen kann als der Induktionsfunke, der durch die Rolle allein erzeugt werden kann. Allein dieses leuchtende Band, anstatt schnell zu verlöschen wie der Induktionsfunke, ist eine dauernde Strahlenquelle, welche ein ebenso angenehmes und ruhiges Licht gibt wie jede andere bekannte Lichtquelle; was die Lichtstärke betrifft, so hängt dieselbe nur ab von der Zahl der Drahtwindungen und dem Durchmesser der angewendeten Induktionsrollen. Da man eine grosse Zahl von Induktionsrollen in den Strom einschalten kann und da man ferner jede Rolle in verschiedene Abtheilungen zerlegen kann, von denen jede für sich ein Kaolinband von passender Länge leuchtend macht, so erreicht man dadurch eine vollkommene Theilung des elektrischen Lichtes. Man konnte sehr leicht 50 leuchtende Punkte von wechselnder Lichtstärke herstellen. Zu den Versuchen wurden Induktionsrollen von verschiedenen Grössen verwendet. Die Intensität des Lichtes ist verschieden, je nach der Grösse der Rollen. Bei den Versuchen wurde die Intensität verschiedener leuchtender Punkte abgestuft in der Weise, dass die schwächsten ein Licht gleich 1 oder 2 Gasbrennern geben, während die stärksten 15 Gasflammen entsprechen. Bei Anwendung von alternirenden Strömen kann man die Unterbrecher und den Condensator der Induktionsrollen entbehren. Alsdann reducirt sich das ganze System der Vertheilung des Stromes auf eine Hauptleitung, welche durch die im Innern der Induktionsrollen befindlichen Drahtlei-

tungen repräsentirt wird, auf welchen so viele verschiedene Zweigleitungen sich anbringen lassen, als man Drahtrollen am Umfang placirt. Jeder Lichtpunkt ist somit vollkommen unabhängig von den übrigen und kann entzündet oder gelöscht werden, ohne die übrigen Lampen gleichzeitig zu verändern. Die Vertheilung des Stromes in einem Gebäude, das elektrisch beleuchtet werden soll, ist alsdann analog der Gasvertheilung. In einer Fabrik wird die Beleuchtung in der Weise eingerichtet, dass die grossen Räume durch elektrische Kerzen, die Bureaus, Corridore etc. durch elektrische Bänder erleuchtet werden. Die Beleuchtungsapparate für kleinere Lokale sind von überraschender Einfachheit; sie beschränken sich auf ein Porzellanstäbchen, das mit geringer Abnutzung während der ganzen Nacht brennen kann. Die Ergebnisse, zu denen Jablochkoff gelangt ist, sind nach dem Vorstehenden: 1. vollständige Theilung des elektrischen Lichtes; 2. vollständige Stabilität des getheilten Lichtes; 3. die Möglichkeit, das Licht in jedem Grad der Intensität und an jedem beliebigen Punkt zu vertheilen; 4. Entbehrlichkeit der Kohlen für Lampen kleinerer und mittlerer Lichtstärke. —

Aus einer längern Arbeit W. Oechelhäuser's[1]) über den Werth der elektrischen Beleuchtung (gegenüber der Gasbeleuchtung) entnehmen wir Folgendes; 1. dass für die gewöhnliche Abendbeleuchtung, von ca. 500 Stunden im Jahr, das elektrische Licht unter allen Umständen weit theurer als Gas ist; 2. dass die annähernde Gleichstellung mit den gewöhnlichen Gaspreisen überhaupt erst von da ihren Anfang nimmt, wo die Beleuchtung über die halbe Nacht hinaus (über 2000 Stunden im Jahr) andauert, und 3. dass nur bei vollem Nachtbetrieb, von ca. 4000 Stunden im Jahr, und unter den sonst günstigsten Nebenumständen, von einem wirklichen, und selbst dann nur unbedeutenden pecuniären Vortheil der elektrischen gegen Gasbeleuchtung die Rede sein kann. Berücksichtigt man nämlich, dass selbst unter der letzten günstigsten Voraussetzung, die nur ausnahmsweise bei einzelnen Fabrikationzweigen zutrifft, immerhin der Vortheil der elektrischen gegen die Gasbeleuchtung nur so viel ausmachen kann, als der Gaspreis über 4 M. pro 1000 Kubikfuss engl. steht (ein Preis, der auch jetzt schon vielen grossen Fabriken Deutschlands eingeräumt ist), berücksichtigt man ferner, dass die Gasleitung doch einmal für die Beleuchtung der kleineren Räumlichkeiten, Gänge etc. nicht zu entbehren oder durch elektrisches Licht zu ersetzen ist, und stellt man endlich die mechanische Complication der Erzeugung des elektrischen Lichtes und seine unbedingte Abhängigkeit von Betriebszeit und Schnelligkeit der Fabrikmotoren mit der Einfachheit der Gasbeleuchtung in Parallele, so wird man ermessen, wie gering die Befürchtungen sind, welche der Gasfabrikation im Allgemeinen aus der elektrischen Beleuchtung erwachsen. Sie wird sicherlich in nicht ferner Zeit von verschiedenen Seiten auch in das Ge-

1) W. Oechelhäuser, Journ. für Gasbeleuchtung 1877 p. 433; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 306, 368; Chem. Centralbl. 1877 p. 680.

biet der innern Beleuchtung eindringen; allein nach dem jetzigen Stand der elektrischen Technik ist kein Grund zu der Befürchtung vorhanden, dass diese neue Beleuchtungsmethode der Gasindustrie eine gefährliche oder auf den Absatz wesentlich einwirkende Concurrenz bereiten wird; dies ist auch die allgemeine Ansicht in den beim Gas betheiligten Kreisen in Paris. Sie wird schwerlich das bisher jährliche Zunahmeverhältniss des Gasconsums merkbar beeinflussen und die eventuelle Einbusse sicherlich nur einen kleinen Theil des Mehrconsums aufwiegen, welchen die Gasindustrie z. B. aus den Otto'schen Gasmotoren zu erwarten hat. Eine verstärkte Concurrenz wäre nur dann zu erwarten, wenn das elektrische Licht, unter sonst gleichen ökonomischen Voraussetzungen, sich wie das Gaslicht theilen liesse, so dass man also an beliebigen Punkten der Drahtleitung Lichtquellen von geringerer Intensität hervorrufen könnte. Dahin zielen insbesondere die neuen Bestrebungen Jablochkoff's. Die von demselben in den Magazinen des Louvre angestellten Versuche mit einem neuen, sehr vereinfachten Lampensystem ergeben allerdings eine gewisse Theilbarkeit des Lichtes, indem sich mehrere Lampen in denselben Leitungsdraht einschalten lassen. Allein dieses Resultat ist nur mit gleichem Kostenaufwand der ersten Anlage, mit vergrösserten Kosten des Betriebs und grösserer Lichteinbusse erreicht, bietet also gegen die bisherige Beleuchtung mit Gramme-Maschinen, deren jede nur eine Serrin'sche Lampe bedient, bis jetzt noch gar keine praktischen Vortheile. Und was die ferneren Bemühungen dieses heissblütigen Erfinders betrifft, an beliebigen Stellen des Leitungsdrahtes Kaolinstäbchen einzuschalten, die durch den elektrischen Strom zum Glühen gebracht und dadurch leuchtend gemacht werden, so liegen weder vom physikalischen, noch ökonomischen Standpunkte bis jetzt irgend welche praktischen Resultate vor, welche darauf schliessen liessen, dass Jablochkoff glücklicher sein werde, als die zahlreichen Vorgänger, welche sich seit mehr als 30 Jahren mit der praktischen Lösbarkeit desselben Problems beschäftigt haben. Immerhin bleibt aber die Möglichkeit dieser Lösung nicht ausgeschlossen; in allerneuester Zeit glaubt sogar W. Siemens derselben näher gekommen zu sein. Dies müsse nun ruhig abgewartet werden. Sehr beachtenswerthe Besprechungen über die praktische Verwendung des elektrischen Lichtes bringen auch A. F. Weinhold[1]) und W. Siemens[2]).

Die *Corporation of Trinity House* in London[3]) veröffentlicht Berichte über vergleichende Versuche mit magneto-elektrischen Maschinen zur Erzeugung elektrischen Lichtes. H. Fontaine[4]) stellte

1) A. F. Weinhold, Deutsche Industriezeit. 1877 p. 165; Chem. Centralbl. 1877 p. 370 und 546; Industrie-Blätter 1877 Nr. 27 p. 241.

2) W. Siemens, Deutsche Industriezeit. 1877 p. 277.

3) Dingl. Journ. CCXXVII p. 201; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 452.

4) Vergl. H. Fontaine, L'éclairage à l'électricité Paris 1877 (daraus in Dingl. Journ. CCXXVI p. 637; CCXXVII p. 101). Ueber Versuche mit elektrischem Licht in Essen siehe Berg- und hüttenm. Zeit. 1877 Nr. 37 p. 323, in Remscheid-Hasten vergl. Deutsche Industriezeit. 1877 p. 357.

Berechnungen an über die Kosten der elektrischen Beleuchtung und die Anwendung dieser Beleuchtungsart in Fabriksälen. Nach den Mittheilungen der Herren Siemens & Halske in Berlin, wie Rosenkranz[1]) sagt, stellen sich die Kosten bei Beleuchtung eines gegebenen Raumes nur etwa $^1/_8$ so hoch wie die der Gasbeleuchtung. Es darf aber nicht unterschätzt werden, dass die Concentration des Lichtes in einem Punkte, oder bei Anwendung mehrerer Maschinen auch nur in relativ wenigen Punkten, ausserordentlich unvortheilhaft ist, weil bekanntlich die Intensität der Beleuchtung abnimmt wie die Quadrate der wachsenden Entfernung. Es wird dadurch die grössere Billigkeit wieder nahezu ausgeglichen. Auch soll das elektrische Licht seiner eigenthümlichen Schärfe halber nicht angewendet werden, wo feinere mechanische Arbeiten in Werkstätten ausgeführt werden. Dagegen eignet es sich gut für Räume bezw. Höfe, in denen allgemeine Helligkeit verbreitet werden soll und gröbere Arbeiten vorgenommen werden, wie in grossen Montirwerkstätten, Giessereien, Güterschuppen etc. Aus ist die geringere Feuergefährlichkeit der Gasbeleuchtung gegenüber hervorzuheben. Bei nächtlichen Arbeiten, sowie für Leuchtthürme ist das Licht oft zweckmässig angewendet. —

F. Carré[2]) theilt Notizen mit über die Fabrikation von Kohlencylindern zur Erzeugung des elektrischen Lichtes. Früher hat er schon darauf hingewiesen, dass das Imprägniren dieser Kohlen mit gewissen Salzen oder mit Borsäure den Lichteffekt des Volta'schen Bogens erhöhe und modificire. Er hat diese Versuche fortgesetzt und seine Erfahrungen dadurch bereichert. Es wurde dazu keine Retortenkohle angewendet, da diese für Flüssigkeiten fast undurchdringlich ist, sondern die Kohlencylinder wurden künstlich erzeugt und dabei gleich die betreffenden Körper in Pulverform zu 3—8 Proc. beigemengt. Hierbei ergab sich Folgendes: Kali und Natron verdoppeln die Länge des Lichtbogens, machen ihn geräuschlos, verbinden sich mit dem Silicium der Kohle und reissen dasselbe in Form geschmolzener Glaskügelchen mit fort, wodurch der Glanz des Lichtes im Verhältnisse von 1,25:1 erhöht wird. Kalk, Magnesia und Strontian steigern die Leuchtkraft im Verhältnisse von 1,30 bis 1,50 zu 1 und färben das Licht verschieden. Eisen und Antimon steigern die Intensität im Verhältnisse von 1,60 oder 1,70:1. Borsäure erhöht die Dauer der Kohlen, indem sie dieselben mit einer glasigen Hülle umgibt, welche den Sauerstoff der Luft abhält, ohne doch die Leuchtkraft zu vermindern. Gleichzeitig eignen sich diese Kohlen zur Darstellung der entsprechenden Spectren. Zur Darstellung derselben wird die fein gepulverte Holzkohle zuerst mit alkalischen Laugen, Säuren, Königswasser etc. gewaschen, dann mit Syrup, Leim, fetten Oelen, Harzen oder dergl. zu einem Teige verarbeitet und

1) Deutsche Industriezeit. 1877 p. 128.

2) F. Carré, Compt. rend. LXXXIV p. 346; Bullet. de la soc. d'encouragement 1877 Avril p. 206; Chemic. News 1877 XXXV Nr. 902 p. 166.

durch Pressen unter einem Drucke von wenigstens 100 Atmosphären in Cylinderform gebracht. Derartige Kohlen werden in Frankreich bereits fabrikmässig dargestellt. Sie sind 3 bis 4 Mal so fest und härter als die Retortenkohle, lassen sich in beliebiger Länge und Dicke darstellen und erzeugen ein sehr homogenes und stabiles Licht. — Gaudouin[1]) mischte verschiedene Stoffe zu den Kohlen für das elektrische Licht (so Calciumphosphat, -borat, -silicat, Kieselsäure, Magnesia, Aluminiumoxyd u. s. w.); es zeigte sich, dass die Flamme und der Rauch, welche diese elektrochemischen Lichter stets begleiten, sich ihrer praktischen Verwendbarkeit entgegenzustellen scheinen. — Planté[2]) macht auf von ihm erhaltenes Elektrokiesellicht (*lumière électro-silicique*) aufmerksam.

Serrin's Kohlenlichtregulator ist in der *Revue industrielle*[3]) eingehend beschrieben und durch Abbildungen erläutert worden. Dynamo-elektrische Maschinen (für Beleuchtungszwecke etc.) sind ausser von Gramme und v. Hefner-Alteneck noch construirt worden von Weston[4]) und von S. Schuckert[5]) (in Nürnberg).

Die Lampen- und Broncewaarenfabrik von Schuster & Baer[6]) (in Berlin S., Prinzessinnenstr. 18) liefert neuerdings Petroleumlampen (Fig. 40 bis 43), welche sich durch mehrere — in Preussen und fast allen anderen deutschen Staaten, sowie in Oesterreich-Ungarn, Frankreich etc. patentirte — Eigenthümlichkeiten in vortheilhafter Weise auszeichnen. Die Lichtstärke, welche durch die jetzt gebräuchlichen Rundbrenner erzielt werden kann, nimmt bekanntlich nicht im gleichen Verhältnis mit der Grösse des Brenners zu. Den Grund dieser Erscheinung suchen Schuster & Baer in der Unvollkommenheit der bisherigen Dochtanwendung und der ungenügenden Menge von Luft, welche dem Innern des Brandrohres seither nur von einer Seite, durch nur eine Oeffnung (bei *a*, Fig. 41) zugeführt wurde. Um nun diesen Uebelständen abzuhelfen, verwenden Schuster & Baer einen Brenner, den sie „Brillant-Doppel-Brenner" nennen. Bei demselben werden zwei gleich breite Dochte zur Anwendung gebracht und dem innern Brandrohre wird durch zwei gegenüberstehende Oeffnungen (bei *b*, Fig. 42) eine zur vollständigen Verbrennung des Petroleum mehr als hinreichende Menge von Luft zugeführt. Dadurch wird ein Licht von auffallender Helligkeit erhalten, das im richtigen Verhältnisse zur Breite des Dochtes

---

1) Gaudouin, Revue industrielle 1877 Fevr. p. 55; Dingl. Journ. CCXXIV p. 227.

2) Planté, Compt. rend. LXXXIV p. 914; Monit. scientif. 1877 Nr. 426 p. 596; Chemic. News 1877 XXXV Nr. 914 p. 231.

3) Revue universelle 1876 Mai p. 182; Dingl. Journ. CCXXIV p. 494.

4) Weston, Scientif. American 1876 Septbr. p. 150; Dingl. Journ. CCXXIII p. 546.

5) S. Schuckert, Dingl. Journ. CCXXIII p. 587.

6) Dingl. Journ. CCXXIII p. 490; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 32; Uhland's Maschinenconstrukteur 1877 Nr. 4 p. 80; Industrie-Blätter 1877 Nr. 16 p. 148.

steht und ausserdem von einer solchen Schönheit und Intensität ist, wie es mit keinem der bis jetzt gebräuchlichen Brenner erzielt werden kann. Die Flamme brennt durchaus ruhig und ist selbst bei ziemlich stark bewegter Luft nicht der geringste Geruch nach unvollständig verbranntem Petroleum zu bemerken. Die Dochte können so hoch geschraubt werden, dass eine Flamme entsteht, welche beinahe die Spitze des Cylinders erreicht, oder so weit zurückgeschraubt werden, dass die Flamme kaum der Länge von ca. $2^1/_2$ Centim. entspricht; sie bleibt in beiden Fällen weiss und geruchlos. Alle diese Vorzüge finden bei jeder Grösse der neuen Brenner im gleichen richtigen Verhältniss statt und führen ausserdem noch eine ganz wesentliche Ersparniss an Petroleum herbei. So haben Schuster & Baer durch Versuche festgestellt, dass durch einen

Fig. 40.

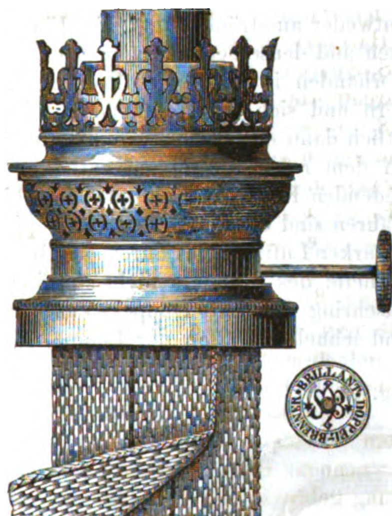
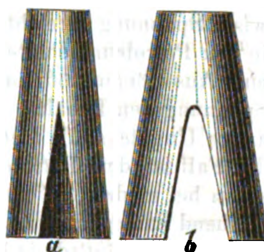


Fig. 41. Fig. 42.



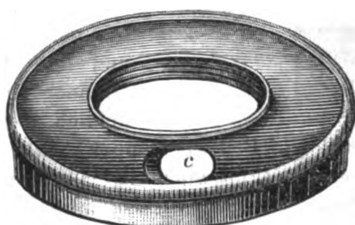
Brillant-Doppel-Brenner mit 2 je 18''' breiten Dochten ein sehr bedeutend helleres Licht erzielt wird als durch den allergrössten im Handel befindlichen Rundbrenner mit 43''' breitem Docht und dass trotzdem der neue Brenner hierbei eine sehr erheblich geringere Menge von Petroleum consumirt. Ein Brillant-Doppel-Brenner, eingerichtet zum Brennen mit Brandscheibe, gibt ebenfalls eine ganz vorzüglich schön weisse und ruhige Flamme, die sehr hoch über den Rand der Brandscheibe reicht und ebenfalls ganz geruchlos brennt. Demnach kann der neue Brenner auch für Petroleum-Kochapparate bei entsprechender Einrichtung mit grossem Erfolg angewendet werden.

Die Dochtschraubung des Brenners wird durch zwei kleine und zwei grosse, bei grösseren Brennern durch mehrere, in eine oder doppelte Reihe nebeneinander gestellte gefraiste Räder bewirkt, deren Achsen in gut befestigten Lagern ruhen. Diese Einrichtung, im Vereine mit der mehr konischen Form des weitern Brandrohres, gestattet, die beiden Dochte so leicht und genau auf- und abzubewegen, wie dies bei keinem Rundbrenner mit flachem Docht der Fall ist. Auch das Einziehen der

Dochte ist viel leichter und schneller als bisher zu bewirken. Das Ueberschwemmen der Vase durch Petroleum, welches dadurch herbeigeführt wird, dass das von dem Docht in zu reichlicher Menge angesogene Petroleum an der Aussenseite der Brandrohre herabfliesst und von hier seinen Weg über die Vase nimmt, ist durch besondere Vorrichtungen beseitigt, durch welche das überfliessende Petroleum durch den Brenner stets in die Vase zurückgeleitet wird. Hervorgehoben wird noch, dass bei Anwendung des neuen Brenners die Gefahren ausgeschlossen sind, welche durch Explosion der Lampen nur zu häufig schon herbeigeführt worden sind. Weitaus die meisten dieser Unglücksfälle sind auf eine fehlerhafte Construktion der Brenner zurückzuführen. Die unteren Theile derselben (Sieb- und Vasenring) werden bei dem Gebrauch stark erwärmt, theilen die Wärme dem Petroleumbehälter mit und veranlassen in demselben die Entwickelung von Gasen, welche, sobald sie eine gewisse Spannung erreicht haben, entweder ausströmen und die Flamme in den Petroleumbehälter hinableiten und denselben sprengen oder, falls eine Ausströmungsöffnung nicht vorhanden ist, in Folge ihrer eigenen Spannung den Behälter zertrümmern und sich dann entzünden. Derartige Unglücksfälle treten namentlich dann ein, wenn, wie dies häufig der Fall ist, dem Petroleum die in dem rohen Petroleum enthaltenen, schon bei niedriger Temperatur siedenden Kohlenwasserstoffe nicht hinreichend entzogen sind. Diese Gefahren sind durch den Brillant-Doppel-Brenner beseitigt, da in Folge des starken Luftzutrittes durch das Brandrohr eine Erhitzung der unteren Theile des Brenners nicht stattfindet.

Der ebenfalls patentirte Vasenring (Patent-Doppel-Vasenring, Fig. 43) gestattet ein bequemes und schnelles Füllen der Lampe, ohne

Fig. 43.



dass es erforderlich ist, die Cylinder und Glocken vorher abzunehmen und den Brenner von dem Petroleumbehälter abzuschrauben. Die obere Fläche dieses Patent-Doppel-Vasenringes wird aus zwei gedrückten concaven Platten gebildet, von denen die obere verschiebbar ist. Wird die letztere in der Führung ca. 2 Centim. seitwärts gedreht, so kommt die ovale Oeffnung *c* zum Vorscheine, durch welche das Reservoir mittelst eines Trichters leicht und schnell gefüllt werden kann. Da die beiden Platten des Vasenringes nicht fest aufeinander liegen, so würde selbst in dem Falle, dass bei Anwendung des Brillant-Doppel-Brenners

eine Entwickelung von Gasen in der Vase wirklich stattfände, niemals eine Explosion vorkommen können, weil stets eine Communication mit der äussern Luft vorhanden ist. —

F. Fischer [1]) (in Hannov. Münden) sieht sich gegenüber vorstehender Beschreibung der neuen Petroleumlampe zu folgender Bemerkung veranlasst. Die Erfindung eines Petroleum-Rundbrenners mit doppelter Luftzuführung von Seiten der Obengenannten könne nicht als neu und als erste Erfindung gelten, da schon im Jahre 1868 von dem Lampenfabrikanten C. A. Kleemann in Erfurt ein Rundbrenner für Petroleum mit doppelter Luftströmung construirt ist. Den Genannten müsse dieser Brenner demnach unbekannt geblieben sein; einem grossen Theil der Fachkollegen sei derselbe jedoch bekannt, auch habe er denselben in seiner Schrift „Die Petroleumlampe und deren Behandlung", Weimar, B. F. Voigt, S. 13 kurz erwähnt. Dieser Kleemann'sche Rundbrenner wurde jener Zeit als patentunfähig von Preussen zurückgewiesen, am 26. Aug. 1868 dagegen im Königreich Sachsen patentirt. Heute, nach 9 Jahren, ist der Rundbrenner der Firma Schuster & Bär, dessen Luftzuführung auf gleichem Princip beruht wie der Kleemann'sche Brenner vom Jahre 1868, für Preussen patentirt. Der Kleemann'sche Brenner gelangte trotz des sächsischen Patentes zu keiner grossen Verbreitung, da man sich, und mit vollem Recht, nicht mit der Dochtführung befreunden konnte, die wenigen zur Einführung gelangten Brenner wurden bald von dem Kosmosbrenner verdrängt. Die Erfahrung werde lehren, dass mit der Dochtführung der Berliner Brenner derselbe Uebelstand verknüpft ist. Die Füllöffnung am Vasenring wird sich eher bewähren und dürfte sich diese Einrichtung für sämmtliche konische Rundbrenner nur empfehlen, da hierdurch das Verschlagen des Dochtes beim Füllen des Petroleumbehälters vermieden wird. Was das Ueberschwemmen des Oelbehälters durch Petroleum betrifft, so muss anerkannt werden, dass heute wohl sämmtliche Lampenfabrikanten ihre Brenner derart konstruiren, dass das während des Nichtbrennens der Lampe überziehende Petroleum möglichst der Vase wieder zugeführt wird; ganz beseitigen lässt sich dieser Uebelstand wohl nie. Die Berliner Firma erwidert auf die kritischen Bemerkungen Fischer's dass ihnen der Kleemann'sche Brenner bisher unbekannt gewesen sei. Sie erwähnt weiter, dass Nr. 6 des „Metallarbeiter" ein Gutachten über den Kleemann'schen und über ihren Brenner enthalte, welches von dem Chef der Lampenfabrik-Firma Gebr. Brünner in Wien, herrüht und zu Gunsten ihres Brenners lautet. Wenn Herr G. Fischer glaubt, dass sich der Uebelstand des Ueberschwemmens des Oelbehälters wohl nie ganz beseitigen lasse, so erkenne er damit selbst an, dass der Berliner Brillant-Brenner sehr verschieden von dem Kleemann'schen und weit besser ist als dieser, denn der neue Brenner liefert den Beweis, dass durch ihn dieser Uebelstand durchaus beseitigt worden ist. Nach

1) Deutsche Industriezeit. 1877 p. 78.

dem Urtheile Brünner's soll auch die Dochtschraubung des neuen Brenners eine verschiedene von dem Kleemann'schen sein. —

E. Bilhuber[1]) (in New-York) beschrieb die von Sterling (in Boston) construirte Petroleumlampe, die einen seitlich liegenden Oelbehälter hat, wodurch eine Explosion unmöglich gemacht ist. v. Graba[2]) (in Meissen) erfand einen Lampendochtreiniger für Petroleumrundbrenner.

Ch. E. Ball[3]) (in Philadelphia) construirte eine Hydrocarbon-Gaslampe. Thorpe[4]) hielt in der *Chemical Society* in London einen Vortrag über die Theorie der Bunsen'schen Lampe. Woodbury[5]) hat gefunden, dass man das Kalklicht in einfacher und wohlfeiler Weise erhalten kann, indem man einen Kalkcylinder mittelst des Fletcher'schen Gebläses zum Weissglühen bringt. Fr. König[6]) (in Görz) construirte eine Schwefelkohlenstoff-Lampe[7]), in welcher der Schwefelkohlenstoff zum Zweck der Erzeugung von schwefliger Säure zur Desinfection verbrannt wird. W. H. Dahlen[8]) empfiehlt eine solche Lampe zum Einschwefeln der Fässer.

Eine Sicherheitslampe mit Magnet, bereits 1872[9]) kurz erwähnt, wurde von Craig & Bidder[10]) construirt. Der Verschluss, der nur durch einen Magnet zu öffnen ist, besteht in einer selbstthätigen Knagge, welche in Wirkung tritt, sobald der Boden der Lampe (Oelbehälter) angeschraubt worden ist. Ein Abschrauben des Bodens und somit ein Oeffnen der Lampe wird durch die hindernde Knagge, welche durch eine Feder angedrückt wird, unmöglich gemacht und kann nur durch einen kräftigen und daher theuern Magneten, welcher sich im Verwahrsam des Lampenreinigers befindet, bewirkt werden. Mit Hilfe des unter den Boden der Lampe gehaltenen Magneten wird die schmiedeeiserne Knagge zurückgezogen und das Abschrauben des Bodens ermöglicht. Ein zweiter Magnet befindet sich zu Händen der Person, welche das Wiederanzünden in der Grube zufällig verlöschter Lampen zu besorgen hat. Dieser Verschluss hat die Vortheile, dass er ganz im Innern der Lampe liegt, vollständig vor Beschädigungen geschützt ist und ein Oeffnen nur mit Hilfe des starken Magneten bewerkstelligt werden kann.

---

1) E. Bilhuber, Württemberg. Gewerbebl. 1877 Nr. 15 p. 145; Dingl. Journ. CCXXVI p. 110.

2) v. Graba, Dingl. Journ. CCXXIV p. 456; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 288.

3) Ch. E. Ball, Dingl. Journ. CCXXIII p. 646.

4) Thorpe, Chemic. News 1877 XXXV Nr. 902 p. 99.

5) Woodbury, Scientif. American 36 p. 385; Industrie-Blätter 1877 Nr. 35 p. 314.

6) Fr. König, Der Weinbau 1877 III Nr. 8 p. 117.

7) Vergl. Jahresbericht 1874 p. 982.

8) H. W. Dahlen, Der Weinbau 1877 III Nr. 8 p. 119.

9) Jahresbericht 1872 p. 856.

10) Craig und Bidder, Berg- und hüttenm. Zeit. 1876 p. 400; 1877 p. 7; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 78; Dingl. Journ. CCXXIII p. 382.

dessen Beschaffung zu kostspielig für den Arbeiter ist, und der solche Dimensionen und ein derartiges Gewicht haben muss, dass ein stetes Mitsichführen desselben und eine Entziehung der Kontrole wohl kaum möglich ist. Auch erfordert diese Construktion äusserst wenig Zeit zum Oeffnen, was wieder für den Lampenwärter von Wichtigkeit ist. H. L. Müller (Late Nathaniel Mills & Co.) in Birmingham (England) liefert mit derartigen Schlössern versehene Sicherheitslampen zu folgenden Preisen:

System Clanney	—	Lstr. 11	Sh.
„ Davy	—	„ 7	„
„ Stephenson	—	„ 10	„

ferner

8 Paar Magnete, Gewicht ca. 30 Pfd.	4	„ 13,6	„

Neuerdings hat man die Eigenthümlichkeit des Palladiums[1]), in einer Mischung von Leuchtgas und Luft längere Zeit rothglühend zu bleiben, dazu zu benutzen gesucht, Grubenlampen mit glühendem Palladiumdraht zu construiren, welche bei den damit angestellten Versuchen ganz beachtenswerthe Resultate geliefert haben. Es werden gegenwärtig Versuche durchgeführt, welche endgiltig constatiren sollen, ob dieses Lampensystem eine praktische Verwendung finden könne oder nicht[2]). Gurlt[3]) warnt vor dem Gebrauche von Cylindern aus „Hartglas“ bei Sicherheitslampen. Seit längerer Zeit werden im Handel unzerbrechliche Lampencylinder von Hartglas empfohlen. Dieselben zeichnen sich sehr durch Festigkeit aus, jedoch hat das Hartglas Eigenschaften, die unter Umständen sehr gefährlich sein können, namentlich die, dass es beim Zerbrechen sofort in kleine Stücke zerspringt und nicht, wie gekühltes Glas, nur Sprünge bekommt, im Uebrigen aber noch zusammenhält (vergl. Seite 495). Die Fabrikation besteht bekanntlich darin, dass die zu tempernden Glasgegenstände rothglühend in ein heisses Bad von Oel, von geschmolzenem Fett, oder von Gemengen mit Glycerin eingetaucht und darin auf die Temperatur des Bades rasch abgekühlt werden. Das Schwierigste dabei ist, je nach der Dicke der Glassachen, die geeigneten Temperaturen im Glühofen und im Oelbade einzuhalten. Das gut getemperte Glas lässt sich gegen Holz werfen, ohne leicht zu zerbrechen; wird es aber verletzt, so zerfällt es gleich zu kleinen Stücken. Auch ist es wiederholt vorgekommen, dass Lampencylinder auf Gasflammen lange nach dem Auslöschen derselben mit heftigem Knalle spontan explodirten und zerfielen. Es ist einleuchtend, dass diese Eigenschaft das Hartglas zu Sicherheitslampen ganz unbrauchbar macht, indem der Schutz, welchen sie gewähren sollen, durch das jeden Augenblick mögliche Zerfallen des schützenden Glas-

1) Berg- und hüttenm. Zeit. 1877 Nr. 21 p. 178.
2) Vergl. Coquillion's Versuche Compt. rend. LXXXIII p. 709; Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVII Nr. 8 p. 384; Bullet. de la soc. d'encouragement 1877 Juin p. 316; Dingl. Journ. CCXXIV p. 460.
3) Gurlt, Industrie-Blätter 1877 Nr. 1 p. 10.

cylinders illusorisch gemacht werden kann, weshalb der Gebrauch desselben zu diesem Zweck bergpolizeilich zu untersagen sein dürfte. Gut gekühlte dicke Glascylinder werden allein die nöthige Sicherheit gewähren, indem sie noch keine Gefahr verursachen, selbst wenn sie einen Sprung haben. — Coquillion[1]) construirte das Grisumeter (*Grisoumètre*), einen Apparat, um in den Gruben den Gehalt der Luft an Grubengas zu bestimmen. Dieser Apparat ist in zwei Formen construirt. Mit der ersteren kann man den Gehalt der Luft an Kohlenwasserstoff in der Grube selbst bestimmen; die andere befindet sich in dem Zimmer des Ingenieurs und dient dazu, die erstere zu controliren, indem man damit die an verschiedenen Punkten des verdächtigen Ortes gesammelten Gase analysirt. Beide Apparate beruhen darauf, dass eine glühende Palladiumspirale (vergl. Seite 1057) explosive Gasgemenge vollständig, aber ohne Explosion verbrennt (siehe *oben*).

Literatur.

1) Die elektrische Beleuchtung von Hippolyte Fontaine, deutsch bearbeitet von Fr. Ross, Wien 1877. Lehmann und Wentzel.

2) Correspondances et Comptes rendus au sujet des experiences comparatives de lumière électrique par Mr. Rau. Bruxelles 1877. F. Callevaert.

3) P. Reis, Neue elektrische Maschinen, insbesondere die magnetoelektrischen Maschinen und deren Anwendungen. 3 Vorträge in der Rhein. Naturforsch. Gesellschaft zu Mainz im März 1877. Mit 37 in den Text gedr. Holzschn. Leipzig 1877. Quandt und Händel.

Gasbeleuchtung.

Berthelot[2]) macht weitere Mittheilungen[3]) über das Vorkommen von Benzol im Leuchtgase. Das Pariser Gas verdanke seine Leuchtkraft zum grösseren Theile dem Vorhandensein von Benzoldämpfen. Er gibt ferner eine Anleitung zur Analyse des Leuchtgases.

T. Akestorides[4]) studirte die Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Leuchtgas. Neben Nitroverbindungen bildete sich Oxalsäure, besonders reichlich bei Petroleumgas, so dass, wie der Verf. glaubt, diese Reaktion vielleicht zur technischen Gewinnung

1) Coquillion, Compt. rend. LXXXIV p. 458; Dingl. Journ. CCXXIV p. 657; Chem. Centralbl. 1877 p. 519.

2) Berthelot, Compt. rend. LXXXIV p. 571; Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVII Nr. 4 p. 155; 12 p. 535; Annal. de chim. et de phys. X p. 169—187; Monit. scientif. 1877 Nr. 426 p. 651.

3) Vergl. Jahresbericht 1876 p. 1121.

4) T. Akestorides, Journ. für prakt. Chemie XV p. 62; Journ. für Gasbeleuchtung 1877 p. 130.

von Nitroverbindungen verwerthet werden könnte. Zum Nachweis von Benzol im Steinkohlenleuchtgase braucht man nach R. Böttger[1]) das Gas nur etwa 10 Minuten lang durch einige Cubikcentimeter rothe rauchende Salpetersäure zu leiten und dann Wasser im Ueberschusse zuzufügen, wobei das so charakteristisch (nach Bittermandelöl) riechende Nitrobenzol, ohne dasselbe erst in Anilin überzuführen, schon durch den blossen Geruch erkannt werden kann. Hierbei fügt der Verf. noch hinzu, dass durch längeres Einleiten von Steinkohlenleuchtgas in möglichst neutrale Lösungen von Gold- und Palladiumsalzen, deren metallische Grundlagen in höchst fein zertheiltem Zustande ausgeschieden werden können. —

Osc. Jacobsen[2]) lieferte Beiträge zur Kenntniss des Leuchtgases. Dass das Benzol und seine Homologen, soweit sie in den Theerölen vorkommen, nicht direkt durch Spaltung der durch Hitze zerstörten Substanzen, sondern durch Wiederaufbau aus einfacheren Zersetzungsprodukten entstanden sind, wird schon durch die grosse Mannichfaltigkeit von Substanzen, die bei der trocknen Destillation jene Kohlenwasserstoffe liefern, ausser Frage gestellt. Für das Benzol sei es wahrscheinlich, dass es bei der trocknen Destillation aus zunächst entstandenen Acetylen sich bildet; betheiligt sich auch Allylen an dieser Synthese, so können sich theoretisch auch Toluol, Metaxylol, Paraxylol, Mesitylen und Pseudocumol bilden, so wie auch das von dem Verf. aufgefundene Orthoxylol.

Ueber die Ausbeute an Leuchtgas (und Koks) aus verschiedenen Kohlen lieferte S. Schiele[3]) eingehende Mittheilungen. Beispielsweise theilen wir mit, dass 50 Kilo Rohstoff ergeben:

	Gas		Procent		Spec. Gewicht des Gases
	Cubikmet.	Cubikf. engl.	Koks	Gries	
α) Steinkohlen.					
Saarkohle . . .	15,0	549,3	57,3	7,2	0,418
„ . . .	13,0	458,0	56,7	3,7	0,414
Zwickauer Kohle .	12,8	451,4	54,6	9,2	0,444
Westfäl. Kohle .	15,8	559,2	65,5	4,4	0,389
Böhmische Kohle	13,9	489,7	61,6	7,2	0,450
Schottische Cannel	16,9	599,9	46,6		0,403
Böhmische Platten	18,2	642,0	39,8	11,3	0,511
β) Bitum. Schiefer.					
Boghead d'Autun	17,7	625,1	—	—	0,601
Torbanehill . .	18,5	652,2	41,1		0,589
Wemyss . . .	16,4	578,3	41,9	12,7	0,464
γ) Braunkohlen.					
böhm. Falkenau .	20,7	731,0	35,9		0,559
rhein. Bonn . .	7,4	259,7	49,3		0,430

1) R. Böttger, Jahresbericht des physik. Vereins in Frankfurt a/M. 1876/77; Pharm. Centralhalle 18 p. 217; Chem. Centralbl. 1877 p. 592.
2) Osc. Jacobsen, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 110 (im Auszuge Dingl. Journ. CCXXV p. 110).
3) S. Schiele, Journ. für Gasbeleuchtung 1877 p. 626.

Tieftrunk[1]) bespricht die Bildung des Naphtalins und damit zusammenhängende Fragen. Die Bildungsweise des Naphtalindampfes und sein Auftreten im Leuchtgase ist das Produkt physikalischer und chemischer Processe, deren Chemismus erst in neuerer Zeit näher erkannt worden ist. Bekanntlich findet sich das Naphtalin in der Substanz der Steinkohle nicht fertig gebildet. v. Reichenbach beschäftigte sich schon im ersten Viertel dieses Jahrhunderts mit der Frage[2]) und erhielt bei niederer Destillationstemperatur aus Steinkohlen Theere, in denen sich selbst nach 20maliger fractionirter Destillation keine Spur Naphtalin entdecken liess; da Naphtalin leicht verdampft, so hätte man solche Mengen, wie sie im Gastheer auftreten, sicher finden müssen. Wohl aber bildet sich aus diesem Theer viel Naphtalin, wenn derselbe bei Rothglut destillirt, resp. Theerdampf durch glühende Röhren geleitet wird[3]). Magnus hat dies bestätigt[4]): derselbe fand ferner, dass ölbildendes Gas, welches als wichtiger Faktor der Leuchtkraft des Gases betrachtet wird, bei Dunkelrothglut sich in ausscheidende Kohle und einen stark naphtalinhaltigen Theer zerlegt. Der Theer und das Naphtalin bilden sich bei der Vergasung der Steinkohlen mithin auf zwei verschiedene Weisen: Die Substanz der Kohle liefert zunächst naphtalinfreien Theer und dieser bei höherer Temperatur Naphtalin; aber auch das erzeugte Elaylgas zerfällt, erfolgreich der Rothglut ausgesetzt, in Theer und Naphtalin. Diese Thatsachen haben wiederum ihre Bestätigung durch die Untersuchungen Berthelot's[5]) über die Bildung pyrogener Kohlenwasserstoffe gefunden. Er fand durch synthetische Versuche, dass die aufbauende Substanz für die durch trockene Destillation der Steinkohle entstehenden Körper das Acetylen C_2H_2 ist, ein Gas, welches zu wenigen Zehntausendeln im Leuchtgase vorkommt und dessen Flamme stark russt, wie brennendes Benzol, mit welchem Körper es auch gleiche procentische, nicht aber gleiche atomistische Zusammensetzung besitzt. Bei hoher Hitze scheiden aus zwei Molekülen Acetylen zwei Atome Kohlenstoff als Graphit aus und es bildet sich zunächst ölbildendes Gas. Gleiche Volumina beider Gase sind durch Hitze ferner im Stande einen neuen Körper, das Crotonylen, C_4H_6 zu bilden, welcher gleichfalls im Leuchtgas vorkommt. Durch direkte Aneinanderlagerung dreier Acetylenmoleküle sieht man das Benzol, C_6H_6 entstehen, und hieraus wieder bildet sich durch direkte Synthese mit Acetylen das Styrol, C_8H_8, das neben Benzol sicher im Theer zu finden ist. Aus diesem Körper wie auch aus dem Benzol bildet sich durch Condensation von 1 resp. 2 Molekülen Acetylen unter Abspaltung von zwei Atomen Wasserstoff das Naphtalin $C_{10}H_8$. Da Acetylen ein Gas ist und Benzol wie Styrol in ihren Bildungstemperaturen auch nur Dämpfe

1) Tieftrunk, Journ. für Gasbeleuchtung 1877 Nr. 17 p. 509.
2) Schweigger's Journ. XLI p. 175.
3) Schweigger's Journ. LXVIII p. 223.
4) Poggend. Annal. XC p. 1.
5) Jahresbericht 1876 p. 1121.

sein können, so muss auch das entstehende Naphtalin dampfförmig aus der Retorte hervorgehen. Denkt man sich eine beliebige Naphtalinmenge in einem Rohgase an der Stelle der Retortenvorlage in dampfförmigem Zustand angelangt, so wird, so lange die vorhandene Temperatur (70° C.) herrscht, abgesehen von allen übrigen Substanzen, ein Grund zur Aenderung des Aggregatzustandes jenes Naphtalins nicht vorliegen. Wird aber die demselben innewohnende Kraft der Molekularbewegung durch folgende Abkühlung dauernd geschwächt, so tritt ein Punkt ein, an dem die bis dahin überwiegende Kraft der einzelnen Moleküle gegenüber der Gesammtanziehung der Moleküle unter sich dieser letzteren weicht. Gemäss der Resultante dieser Kraftverminderung wird ein Theil Naphtalindampf aufhören als solcher zu bestehen. Findet man also in den Produkten, welche unterhalb (70° C.) aus dem Rohgase ausscheiden, Naphtalin — und dem ist so —, dann muss jede weitere Kühlung des Gases eine Fortsetzung dieses Kraftverlustes im Naphtalindampf bedeuten. Es entspricht dann jedes Temperaturintervall abwärts einem Höhe- resp. Wendepunkt in der Kraft jener Dampfmoleküle im gasförmigen Zustand nach Möglichkeit zu verharren, mithin dem Gipfelpunkt der Spannkraft des Dampfes, das ist die Dampfdichte. Dampfdichte ist aber Dampfsättigung, mithin ist das Gas für die betreffende Temperatur mit Naphtalindampf gesättigt, also auch, wenn es die Condensatoren und die Scrubber verlässt. Der Theer aller dieser Apparate ist desshalb nothwendigerweise naphtalinhaltig und das Quantum ausscheidenden Naphtalins ist in Folge dessen an der Stelle am grössten, wo die Condensation die grösste Temperaturgrenze umfasst. Verf. bezeichnet diejenigen nicht wässrigen Condensationsprodukte der Gasfabrikation als Theer, in denen bei fraktionirter Destillation Phenol und Homologe noch in gewinnbaren Mengen gefunden werden. Von dem Punkt an, wo Phenol fehlt, verlieren diese Produkte ihren bisherigen Charakter und werden ölig. So lange das Phenol nachweisbar ist, also Theerabsonderung stattfindet, hat man mit Naphtalinausscheidungen kaum zu kämpfen; hinter der Vorreinigung aber, wo die Theerabsonderung beendet ist, beginnt die Noth mit den Naphtalinabsätzen.

Das Phenol hat mit dem Naphtalin annähernd die Siedetemperatur, nicht aber die Flüchtigkeit gemein; hinter den Scrubbern, ja im Rohgase überhaupt findet sich in Folge dieses Umstandes das Phenol nicht als Dampf sondern als Nebeltröpfchen, und es genügt in Folge dessen die filtrirende Wirkung der Sägespäne diese Phenol-Naphtalinlösung im Theer der Vorreinigung zurückzuhalten und mit ihm je nach der Temperatur zum grossen Theil Oeldämpfe mit verschiedener Dampfspannung. — Findet sich nun im Lauf der weiteren Behandlung des Gases Grund zu einer Naphtalinausscheidung, so fehlt ihr das ausgezeichnete Lösungsmittel, das Phenol und die Theeröle, deren Lösungsvermögen für Naphtalin jedoch hinter dem des Phenols zurücksteht. Die Ausscheidung derjenigen Oele, die in Folge ihrer Dampfspannung im Strassengase sich noch finden, und die wiederum ausgezeichnet Naphtalin auflösen, erfolgt

erst in minimalen Mengen von 0° abwärts. Dieses Verhalten der Oeldämpfe ist der Grund, warum in einem mageren Gase Naphtalinausscheidung eher zu erwarten ist als in einem Gase mit hoher Leuchtkraft. Um einen Einblick in die obwaltenden Verhältnisse zwischen Naphtalin- und Oeldämpfen zu erhalten, hat Verf. mit fractionirter Condensation verbundene Destillationen von theerig gewordenem Sägemehl der Vorreinigung wie auch der oft gebrauchten Reinigungsmasse angestellt. Die Ausführung geschah unter Anwendung 70° R. warmer Luft der Art, dass sie durch circa 1 Kilo der zu destillirenden Massen geleitet wurde. Diese befanden sich in einem durch umgebendes Wasser auf 70° erwärmten Kolben; die Luft trat am Boden desselben ein, durchstrich die warmen Produkte und gelangte sodann nach Uförmig gebogenen Röhren, die in Wasserbehältern lagen, welche Temperaturen von 50°, 40°, 30°, 20°, 10° und 0° R. besassen. Den Schluss bildete eine Glasschlange, die in einer Kältemischung lag, welche auf —17° R. erhalten wurde. Durch Condensation gewann man:

Temperatur °R.	I. Vorreinigungsmasse. Naphtalin	Oele	II. Gebrauchte Reinigungsmasse. Naphtalin	Oele
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
50	—	—	—	—
40	0,8	—	—	—
30	2,2	—	1,3	—
20	2,3	—	4,1	—
10	—	1,6	0,9	—
0	—	1,8	0,3	—
—17	—	6,3	—	0,5
	5,3	9,7	6,6	0,5

	I.	II.
Summa Naphtalin	= 5,3	= 6,6
„ Oele	= 9,7	= 0,5
„ Wasser	= 85,0	= 92,9
	100,0	100,0

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass beide Massen Naphtalin und Oele enthalten, die vorher in dem Rohgase enthalten waren. In beiden Massen herrscht bei langsamer Kühlung der erzeugten Dämpfe die Tendenz vor, die dem Leuchtgas entzogenen Körper in zweierlei Aggregatzuständen, dem festen und flüssigen wieder abzuscheiden. Durch den verhältnissmässig hohen Oelgehalt in I liegt diese Grenze zwischen 10 und 20° R., durch den 20mal geringeren Oelgehalt in II liegt sie erst unter 0° R. — Besässe das Strassenleuchtgas die aus ihm stammenden Dämpfe nach der Zusammensetzung I, so wäre die Wahrscheinlichkeit einer Ausscheidung festen Naphtalins nicht gross. Die Relation zwischen Naphtalin und Oeldämpfen des von Schwefelwasserstoff befreiten Gases erscheint aber von der Reinigung an verändert, wofür obige Zahlen sprechen. Nicht unwesentliche Mengen von Oel-

dämpfen bleiben also durch die Filtration im bereits theerigen Sägemehl zurück, wie man direkt nachweisen kann, wenn Leuchtgas mit Theer der Vorreinigung in Berührung gebracht wird. Leitet man Gas durch einen Blechkasten mit 0,52 Quadratmeter Fläche, dessen Boden mit obigem Theer bedeckt ist, mit einer Geschwindigkeit von 150 Liter per Stunde, so wird das Gas durch Entziehung selbst der noch vorhandenen Oeldämpfe in seiner Leuchtkraft um 16,5 Proc. geschwächt, ja diese Abnahme kann, wenn der Theer leichtölarm ist und das Gas blasenweise hindurchgeleitet wird, auf 45,3 Proc. steigen. Durch diese Thatsache, ferner durch den gegen Naphtalin geringen Oelgehalt der Reinigungsmasse, der solche Körper betrifft, die erst bei — 17° R. condensirbar sind, endlich durch den Umstand, dass man grosse Gasquantitäten in Glasröhren auf + 1° abkühlen kann, ohne irgend eine ölige Ausscheidung zu bemerken, ergibt sich, dass das Leuchtgas für die Temperaturen von + 20 bis 5° R., die für seine Leitung durchs Rohrnetz in Betracht kommen, mit Oeldämpfen nicht gesättigt ist. Scheidet mithin durch Temperaturerniedrigung Naphtalin aus dem Gase sich aus, so kann eine gleichzeitige Oelausscheidung nicht erfolgen, weil die Dampfsättigung derselben nicht erreicht wird und die Naphtalinverstopfung tritt ein. Die stete Anwesenheit des Naphtalins im Theer, ein Blick auf die grossen Unterschiede im Verdampfungsvermögen dieses Körpers, das bei 70° C. (= 56° R., der ungefähren Temperatur der Ofenvorlagen) tausend mal so gross ist als bei 0°, endlich die Thatsache, dass für alle festen Körper mit Dampfspannung, besonders für das Naphtalin die Zeitdauer bis zur erlangten Dampfsättigung eine kurze ist, stützt sich auf seine Dampfsättigung im Rohgase. Da nun nachgewiesen ist, dass bei der Reinigung des Gases schwache Temperaturerhöhung entsteht, so ist eine Ablagerung von Naphtalin in der Reinigungsmasse nicht geboten. Findet man dennoch in gebrauchter Masse Naphtalin[1]) so ist dies nothwendigerweise ein Akt der Oberflächen-Anziehung dieser porösen, als Schwamm wirkenden Masse. Wie z. B. Ammoniakgas von Holzkohle in grossen Mengen absorbirt wird, so lässt sich auch Naphtalindampf durch frisch geglühte Holzkohle einem Gasgemisch entziehen. Erwägt man die grosse Porosität neuer Reinigungsmasse, andererseits die reaktivirte Porosität durch die chemische Reaktion auf dem Regenerirboden, wo aus Schwefeleisen Schwefel und Eisenhydroxyd in denkbar feinster Form gebildet wird, und ferner, dass gesättigter Dampf der Kraft der Oberflächenanziehung viel leichter folgt als ungesättigter, so liegt in der Reinigungsmasse für jede Jahreszeit Grund zur Absorption von Naphtalindampf zu festem Naphtalin vor, wofür obige Destillation der gebrauchten Reinigungsmasse spricht.

Befindet sich also das hinter der Eisenoxydreinigung auftretende Gas nicht mehr im naphtalingesättigten Zustande, so muss eine besondere

1) In ein bis zweimal gebrauchter Reinigungsmasse kann man bei aufmerksamer Beobachtung oft Naphtalinblättchen in grosser Menge nachweisen.

Veranlassung, eine starke Temperaturerniedrigung zum Beispiel, eintreten um den Sättigungsgrad wieder zu erreichen resp. zu überschreiten; die Resultante ist dann erneute Ausscheidung festen Naphtalins. Diesen Vorgang beobachtet man im Späthherbst, wo bei bereits hohem Gasconsum, für den Winterbetrieb neue Reinigungsmasse Anwendung findet. Die durch diese Masse kräftig unterschrittene Naphtalindampfsättigung erlaubt dem Gase eine Temperaturerniedrigung um mehrere Grade ohne Naphtalin auszuscheiden und erst in plötzlich eintretenden kalten Tagen ist das Maximum der Spannung wieder eingeholt und man sieht in der Nähe der Gasanstalt die festen Naphtalinverstopfungen. Ist die Temperatur der Reiniger aber nicht die der Vorreinigung, d. h. sind namentlich die tiefsten Punkte der Reiniger kälter als das zuströmende Gas, so findet Uebersättigung statt, man sieht Naphtalin an den Gefässwänden der untersten Horden und man sieht es an den Reinigerdeckeln und Ausgängen auftreten, wenn durch Zugluft in das Reinigungsgebäude diese den oberen Theil der Reiniger abgekühlt.

Bei einer früheren Gelegenheit hat der Verf. bereits darauf hingewiesen, dass das aus den Elementarbestandtheilen der Steinkohle sich bildende kohlensaure Ammoniak, wie es als wesentlichster Bestandtheil des Gaswassers bekannt ist, in Folge von Dissociation nicht als solches in der Retorte existirt, sondern nur seine näheren Bestandtheile Kohlensäure, Ammoniak und Wasser, und dass die successive Vereinigung dieser Körper eine Funktion der Kühl- und Absorptionsapparate bildet. Diese Vorgänge haben für Ammoniumverbindungen schwacher Säuren auch bei gewöhnlicher Temperatur, ja selbst bei 0° statt, namentlich wenn Wasserstoffgas, also ein gasförmiges Verdünnungsmittel der Träger der Zersetzungsprodukte ist und wenn gleichzeitig Wasser mit verdampft. Da das Zerfallen der Ammoniumverbindungen für gleiche Temperaturintervalle zunehmend bis zu dem Punkt steigt, wo 50 Proc. der Verbindung zerlegt sind, um von nun an für gleiche Temperaturgrössen stetig abzunehmen, so folgt hieraus, dass bei eintretender Abkühlung die Wiedervereinigung der Spaltungsprodukte von einer angenommen vollkommen dissociirten Verbindung rasch erfolgt für die ersten 50 Proc. und wesentlich langsamer für die zweiten 50 Proc.; ja die Vollkommenheit dieser Rückbildung hängt überhaupt von der Art der Kühlung des Gasgemisches ab und wird besser erreicht, wenn den Componenten eine gewisse Zeit zu ihrer Wiedervereinigung gegeben wird. Da nun das die Dissociation begünstigende Wasserstoffgas im Leuchtgas einen Hauptbestandtheil bildet, das Gas mit Wasserdampf fast gesättigt ist, die Vereinigung des namentlich hier in Betracht kommenden Theiles von Kohlensäure und Ammoniak gesetzlich eine langsame und überdies vom Modus des Kühlens mit abhängig ist, so erleiden die Folgerungen der Dissociationslehre für das Ammoniak des Leuchtgases unmittelbare Anwendung. Es ist somit die vollkommene Vereinigung von Kohlensäure und Ammoniak in der Leuchtgasfabrikation überhaupt nicht anzunehmen. Schon Gerlach (in Cöln) hat freies

den Gaswassern nachgewiesen; Verf. hat dies sowohl be-
n als auch beobachtet, dass die Menge freien Ammoniaks
asser der Vorlage bedeutender ist als in dem der ersten
, was für die nur schrittweise Vereinigung des Ammoniaks
nsäure Zeugniss ablegt. Da die Dissociationsspannungen
ren Ammoniaks von denen des carbaminsauren Ammo-
ern liegen können, sind eben die Ammoniakmengen des
nicht an Kohlensäure gebunden, sondern frei in demselben
l geben nun nach der Meinung des Verf.'s die Brücke zu
Klärung der Naphtalinfrage. Verf. hat nämlich wahr-
ass Naphtalin von wässriger Ammoniakflüssigkeit in ge-
aufgelöst wird, dass gleichfalls gasförmiges Ammoniak
höherem Maasse verdampft als Luft oder Wasserstoffgas.
Naphtalin mit Ammoniakflüssigkeit und filtrirt, so lässt
Uebersättigen mit Salzsäure bald Trübung erkennen, die
lung des Gemisches sich in glänzende Naphtalinblättchen
Wenn Ammoniakflüssigkeit mit Naphtalin bei 40° R.
arm filtrirt wird, so scheidet sich beim blossen Erkalten
nicht wenig Naphtalin in äusserst zarten Blättchen aus.
nen sind für das ungebundene Ammoniak charakteristisch;
en von gewöhnlichem Ammoncarbonat noch von Ammon-
en, gleichgültig ob man warm oder kalt operirt, nachweis-
Naphtalin. Von verschiedenen Medien werden bei 30° R.
ikmeter folgende Mengen Naphtalin dampfförmig fort-

sergesättigte Luft	191,0	Grm.
serfreie Luft	192,5	„
serstoffgas, wassergesättigt	193,0	„
mit kohlensaurem Ammoniak beladen	195,6	„
ssengas	196,0	„
serstoff, mit Schwefelammon beladen	200,5	„
noniakgas	204,5	„
, mit dem Dampf der Oele beladen, die dem trassengas bei — 20° C. entzogen sind	205,9	„

folgt, dass neben den Oeldämpfen des Leuchtgases Ammo-
l auf Naphtalin wirkt. Aus dem Verhalten der Versuche
t sich, dass diese Körper bei ihrer Verdampfung in der
Wasserstoff in Ammoniak einerseits und Kohlensäure wie
erstoff zerfallen und proportional ihrem Ammoniakgehalt
len Wirkung für Naphtalin sich betheiligen. Wenn nun
die Ammoniakverbindungen nicht genügend dem Rohgase
gelangen in die Reinigungsmasse bald solche Mengen, dass
der Regeneration nicht völlig verdampfen, mithin wenn
nen beschickt werden, auch dem darüberhinströmenden
olt dargeboten werden und dieses ammoniakhaltig nach
ern strömen lassen. Zu diesen Ammoniak-Mengen kommt

zum Theil diejenige hinzu, welche als Schwefelammon im Rohgase vorhanden ist; da nach Buhe's und Henning's Untersuchungen über die Schwefelammonaufnahme der Reinigungsmasse dies sowohl das Eisenoxyd als auch der in der Reinigungsmasse enthaltene Schwefel thut, so muss derjenige Theil Schwefelammonium, welcher vom Raseneisen zersetzt wird, freies Ammoniak erzeugen, das dem Gase incorporirt bleibt. Beide Ammoniakquellen sind im Stande, sowohl auf das in der Reinigungsmasse enthaltene Naphtalin lösend zu wirken als auch im Gase bereits vorhandenes Naphtalin an seiner Abscheidung zu verhindern. Wenn dann in den Stationsgaszählern durch das zufliessende kalte Brunnenwasser das Gas eine Kühlung erfährt, ist ein neuer Anlass gegeben die Dissociationsspannung zwischen dem Kohlensäure- und Ammoniakgehalt zu verringern; mit der Entstehung kohlensauren Ammoniaks fällt aber Naphtalin. Man findet es entweder am Boden des Stationsgasmessergehäuses, die Bewegung der Trommel unter Umständen hemmend, ein anderer Theil wird von dem Gasstrom noch fortgeweht aber bald in den Betriebsröhren zwischen Stationsgaszähler und Behälter-Eingangsrohren in mitunter grosser Menge abgelagert. Weitere Kühlung in den Strassenrohren, ja schon Reibung in engen oder gebogenen Rohrleitungen werden erneute Veranlassung der Vereinigung von Kohlensäure mit Ammoniak, womit Naphtalinausscheidung eng zusammenhängt. Je weiter die Rohre, desto weniger wird Winterkälte in das Gas, welches an und für sich die Temperatur schlecht überträgt, vorschreiten können; in den engen Zuleitungen zu den Häusern aber werden obige Erscheinungen sich am ersten und am energischsten zeigen.

Diese Erörterungen führen dazu, dass man darauf *Bedacht nimmt das Naphtalin nach Möglichkeit in der Anstalt zurückzuhalten*. Dazu ist erforderlich, das Gas zur nur immer erreichbaren Vereinigung von Ammoniak und Kohlensäure möglichst langsam zu kühlen, wie es in England für diese Zwecke auch geschieht, das Kühlen aber auch bis zur durchschnittlichen Bodentemperatur von 8° R. fortzusetzen, wozu endlich stets Wassercondensation nöthig ist. Nach der Ansicht des Verf.'s soll man der Regeneration der Reinigungsmasse die grösste Aufmerksamkeit zuwenden, man bringe sie in luftige Räume, die für die Wintercampagne heizbar sind, schaufele die Masse fleissig durcheinander, lagere sie in nicht zu hohen Schichten und werfe sie durch Siebe, vereinige sie namentlich nicht mit den auf der Bodenfläche der Reiniger oft liegenden feuchten Antheilen und suche für solche Masse, welche zu $^1/_3$ aus Schwefel besteht und grössere Quantitäten Ammoniaksalze enthält, irgend andere Verwendung, um mit neuer Masse Besseres zu leisten. Man lüfte bei den ersten Nachtfrösten permanent die Reinigung, um auf die Gefässe und ihren Inhalt nach Möglichkeit die Temperaturabnahme zu übertragen und dadurch die Dampftension des Naphtalins herabzudrücken. Man suche ferner den Ammoniakgehalt des Strassengases so niedrig zu bringen als nur irgend möglich; die in England usuellen Grenzen von 11 Grm. pro 100 Cubikmeter erachtet Verf. für viel zu

hoch für vorliegende Zwecke, sie sollte nie 2 Grm. pro 100 Cubikmeter erreichen. Um sich stets Gewissheit darüber zu verschaffen, dass die Reinigungsmasse so weit als irgend thunlich entlastet wird und möglichst lange brauchbar bleibt, darf man nicht versäumen, von Zeit zu Zeit den Ammoniakgehalt im Gase hinter den Scrubbern zu bestimmen. Es ist für praktische Versuche schon genügend das Gas hinter den Exhaustoren mit einer Geschwindigkeit von 30 Liter pro Stunde durch eine Waschflasche zu leiten, die 4 Cubikcentim. $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure sowie die circa dreifache Menge Wasser enthält und mit Rosolsäure gelb gefärbt ist. Hinter dieser Flasche arrangirt man eine Waschflasche für Bleizuckerlösung und lässt dann den Gaszähler folgen. Wenn nach 20 Liter Gasdurchgang die Flüssigkeit ihre gelbe Farbe noch besitzt, also nicht roth geworden ist, sind in 100 Cubikmeter des untersuchten Gases weniger als 34 Grm. Ammoniak, eine Menge, die auf günstige Wirkung der Scrubber schliessen lässt. Findet man aber Ammoniak, so ist auf bessere Wirkung dieser Apparate Bedacht zu nehmen. So lange man das Naphtalin nicht quantitativ bestimmen kann, stellt der Verf. den Satz auf: Ammoniakbestimmung bedeute Naphtalinbestimmung und Ammoniakentfernung sei Naphtalinentfernung. —

Zur Beseitigung der Naphtalinbildung bei der Leuchtgasbereitung liess sich L. Brémont[1]) (Direktor der Gasanstalt zu Versailles) ein Verfahren in Frankreich patentiren, welches darauf beruht, dass man das Gas über Wasser anziehende Mittel (Aetzkalk) leitet. Der Kalk nimmt nur Wasser, nicht Schwefelwasserstoff auf. Das so behandelte Gas soll 6—8 Proc. Lichteffekt mehr ergeben. Der Kalk kann durch Glühen immer wieder brauchbar gemacht werden. —

H. Bunte[2]) (in München) veröffentlichte die Ergebnisse seiner Arbeiten über die Reinigung des Leuchtgases, aus welchen wir nachstehenden Auszug geben. Der Verf. beginnt mit der Kohlensäure, deren Entfernung aus dem Gas ein Theil der Reinigung überhaupt ist. Das natürliche Reinigungsmittel ist das gleichzeitig entstehende Ammoniak, das sich in dem bei der Destillation der Steinkohle sich bildenden Wasser, dem Gaswasser, löst und Kohlensäure und Schwefelwasserstoff zu Ammoncarbonat und Schwefelammon verdichtet. Die Menge des entstandenen Ammoniaks ist jedoch gegenüber der Kohlensäure und dem Schwefelwasserstoff gering. Nach den vorliegenden Untersuchungen kann man annehmen, dass das Volumenverhältniss von NH_3 zu $(CO_2 + SH_2)$ etwa wie 1 : 4 bis 1 : 6 ausmacht. Das Ammoniak verbindet sich mit der CO_2 und dem SH_2 nach einfachen Volumenverhältnissen; abgesehen von den Zwischenstufen, die bei der Verbindung von CO_2 und NH_3 auftreten, sind die einfachsten Verhältnisse folgende:

1) L. Brémont, Journ. für Gasbeleuchtung 1877 p. 431; Deutsche Industriezeit. 1878 p. 47.

2) H. Bunte, Journ. für Gasbeleuchtung 1877 p. 1; im Auszuge Chem. Centralbl. 1877 p. 185.

1 Vol.		2 Vol.		neutrales Salz
CO_2	+	$(NH_3)_2 + H_2O$	=	$(NH_4)_2CO_3$
1 Vol.	+	1 Vol.		saures Salz
CO_2	+	$NH_3 + H_2O$	=	$NH_4 . CO_3 . H$
1 Vol.		2 Vol.		Schwefelammon
SH_2	+	$(NH_3)_2$	=	$S(NH_4)_2$
1 Vol.	+	1 Vol.		Ammoniumsulfhydrat
SH_2	+	NH_3	=	$NH_4 . S . H$

Die Verbindung der Kohlensäure und des Schwefelwasserstoffs mit Ammoniak findet jedoch nur zwischen verhältnissmässig engen Temperaturgrenzen statt. Wird diese Grenze überschritten, so zeigen die neben einander befindlichen gemischten Gase kein oder nur ein sehr geringes Bestreben sich zu vereinigen. Kohlensäure, Wasser und Ammoniak vereinigen sich nur bei Temperaturen unterhalb 58° zu kohlensaurem Salz; bei höherer Temperatur zerfällt in Folge von Dissociation das kohlensaure Ammoniak in seine Bestandtheile: CO_2, H_2O, NH_3.

Das Gleiche findet bei Schwefelwasserstoff und Ammoniak statt. Bineau, H. Deville und neuerdings Horstmann u. A. haben gezeigt, dass bei der Vermischung von Schwefelwasserstoff mit Ammoniakgas bei Temperaturen über 57° keine chemische Vereinigung der beiden Gase stattfindet. Dieselbe erfolgt vielmehr erst bei niedrigeren Temperaturen nach und nach. Bei Gegenwart von Wasser finden analoge Vorgänge statt, wenn sich auch die Zersetzungstemperaturen verschieben. Die entstandenen Verbindungen lösen sich im Wasser auf; ist die Zersetzungstemperatur überschritten, so lösen sich die einzelnen Gase im Verhältniss ihrer Absorptionscoëfficienten, welche ziemlich complicirte Funktionen der Temperatur sind und von der Gegenwart anderer Gase in noch nicht genügend bekannter Weise beeinflusst werden. Die zuletzt berührten Verhältnisse spielen bei dem sogenannten Hills'schen Verfahren der Regeneration des Ammoniakwassers durch Erwärmen der Lösung eine wichtige Rolle, und geben die Erklärung für das eigenthümliche Verhalten der Ammoniksalze bei diesem Prozess.

Aus dem eben besprochenen Verhalten der Ammoniaksalze geht hervor, dass sich die im Rohgas gemischten Gase CO_2, SH_2, NH_3 bei der Condensation allmälig zu Salzen verdichten und in dem gleichzeitig abgeschiedenen Wasser lösen. Um eine Unterlage für die folgenden Betrachtungen zu gewinnen, möge der Einfachheit wegen angenommen werden, dass die im Rohgas enthaltenen Volumen

	NH_3		CO_2		SH_2	
						sich verhalten
wie	1	:	4	:	2	resp. dass das Rohgas
	0,5 Proc.		2 Proc.		1 Proc.	der betreffenden Bestandtheile enthalte.

Da Kohlensäure und Schwefelwasserstoff sich unter den zu betrachtenden Verhältnissen vollkommen analog verhalten, so soll vorzüglich nur die Kohlensäure betrachtet werden. Wie man aus den oben angegebenen Verbindungsverhältnissen

1 Vol. NH_3 : 1 Vol. CO_2 = saures Salz
2 „ „ : 1 „ „ = neutrales Salz

bei Vergleichung mit dem im Gas vorhandenen Volumenverhältniss (1 Vol. NH_3 : 4 Vol. CO_2) ersieht, ist eine weit grössere Menge von Kohlensäure im Gas vorhanden als zur Bildung von saurem Salz nothwendig wäre (die 4fache Menge, für neutrales Salz die 8fache Menge). Man hat daraus geschlossen, dass im Gaswasser Ammonbicarbonat enthalten sei. Dies wird in der That meistens der Fall sein, wenn das Gaswasser zur Berieselung der Scrubber verwendet wird, und wenn sämmtliche Condensationswässer in eine gemeinschaftliche Grube fliessen, aus welcher die Probe entnommen ist. Sammelt man jedoch das in den verschiedenen Fabrikationsapparaten condensirte Wasser gesondert, so ergibt die Untersuchung nicht nur einen sehr wechselnden Gehalt an Ammoniak (meist steigend mit der Entfernung von der Retorte resp. mit der Abkühlung des Gases), sondern auch eine grosse Verschiedenheit in dem Verhältniss der Kohlensäure zum Ammoniak. Eine Untersuchung ergibt, dass das Ammoniakwasser aus der Hydraulik und dem Condensator meist kein Bicarbonat enthält, trotzdem, dass ein grosser Ueberschuss an Kohlensäure vorhanden ist; dagegen findet sich in diesem Wasser neben neutralem Salz freies Ammoniak. Diese Thatsache erklärt sich aus den oben angeführten Eigenschaften der Ammoniaksalze leicht. Bei der Temperatur der Hydraulik und des Condensators konnte nur ein Theil der vorhandenen Gase (je nach der Gasspannung, sogenannter Dissociationsspannung, der einzelnen Bestandtheile) sich zu Salzen vereinigen; die noch unverbundenen Gase lösten sich im Verhältniss ihrer, der Temperatur entsprechenden Absorptionscoëfficienten, und da der letztere für Ammoniak weit grösser ist als für die beiden anderen Gase, so findet sich im Absorptionsmittel, dem Gaswasser, freies Ammoniak, das sich aus einer kohlensäurereichen Atmosphäre niedergeschlagen hat. In den mit Gaswasser berieselten Scrubbern fand sich eine geringe Menge sauren Salzes neben viel neutralem Salz. Dagegen hat man bekanntlich in den hinter den Scrubbern liegenden Fabrikationsapparaten in Gasleitungsröhren und auch in unberieselten Koksscrubbern Salzkuchen beobachtet, die aus Krystallen von Ammonbicarbonat bestehen.

Aus vorstehenden Thatsachen ergibt sich für die Ausnutzung des bei der Destillation der Steinkohle entstehenden Ammoniaks zur Reinigung des Gases:

1) Verwendung der getrennt gesammelten Condensationswässer aus Hydraulik und Condensator, die häufig freies Ammoniak, das mindestens die Hälfte ihres Volumens an Kohlensäure zu verdichten vermag, enthalten.

2) Möglichst niedrige Temperatur der mit Ammoniakwasser berieselten Scrubber, resp. des Ammoniakwassers, um ein möglichst grosses Volumen Kohlensäure (auf 1 Vol. NH_3 : 1 Vol. CO_2) zu absorbiren und saures Salz zu erzeugen.

Allein selbst unter den günstigsten Umständen wird es nur möglich sein, wie bereits oben erwähnt, etwa $^1/_4$ bis $^1/_5$, bei Bildung von neutralem Salz, was hauptsächlich der Fall ist, nur $^1/_8$ bis $^1/_{10}$ der erzeugten

CO_2 und SH_2 durch das gleichzeitig entstehende Ammoniak aus dem Gas zu entfernen.

Man hat nun bereits vor langer Zeit vorgeschlagen, dem bei der Destillation gewonnenen Ammoniakwasser durch irgend welche Mittel (Behandeln mit Eisenoxyd, Durchleiten von Feuergasen etc.) den Schwefelwasserstoff und die Kohlensäure zu entziehen und das so kaustisch gemachte Ammoniakwasser von Neuem über die Scrubber zu pumpen und zur Reinigung zu verwenden. Dass die Entfernung des Schwefelwasserstoffs und der Kohlensäure aus dem Gaswasser durch die vorgeschlagenen Mittel keine vollständige ist, versteht sich von selbst; allein wenn dies auch der Fall wäre, so müsste das jedesmal erzeugte Ammoniakwasser mindestens 3—4, resp. 8—10mal regenerirt werden, um sämmtliche Kohlensäure und den Schwefelwasserstoff zu entfernen. Mit anderen Worten: es müsste die 10fache Menge des bei der Destillation erzeugten Ammoniakwassers vollkommen regenerirt werden, um die Abscheidung der CO_2 und SH_2 aus dem Gas zu bewirken. Rechnet man auf 15 Kubikm. Gas pro Centner Kohle 5 Liter Gaswasser, so müssten auf jeden Kubikm. Gas mindestens circa 3 Liter vollkommen regenerirtes Gaswasser den Scrubber passiren, oder das gleichzeitig mit dem Gas producirte Ammoniakwasserquantum, $^1/_3$ Liter pro Kubikm., müsste 3—10mal regenerirt werden. Es ist klar, sagt der Verf., dass die Zahl der nothwendigen Regenerirungen und die Menge des zu regenerirenden Ammoniakwassers abhängt von dem Ammoniakgehalt desselben. Bei einem verdünnten Ammoniakwasser wird, falls zur Regeneration Erwärmung nöthig ist, eine unverhältnissmässig grosse Menge Wasser mit erhitzt, welche den grössten Theil des Brennmaterials absorbirt und die nachherige Abkühlung erschwert. Einen ebenso nachtheiligen Einfluss übt das Wasser auf die Absorption der Kohlensäure; eine starke Ammoniaklösung wird verhältnissmässig rascher und vollständiger die Kohlensäure absorbiren. Es wird demnach vom ökonomischen wie vom technischen Standpunkt aus von grösster Bedeutung sein, die Zahl der Regenerationen und die Menge des zu regenerirenden Ammoniakwassers möglichst klein zu machen durch Anwendung eines concentrirten, ammoniakreichen Gaswassers. Es folgt hieraus, dass das bei der Gasproduktion erzeugte Ammoniakwasser nicht direkt zur Berieselung verwendet werden soll, dass es vielmehr nur als Quelle des Ammoniaks für die Darstellung einer concentrirten Reinigungsflüssigkeit, eines starken Ammoniakwassers benutzt werden soll. Das bei der Gaserzeugung in Hydraulik und Condensator verdichtete schwache Gaswasser kann wegen seines geringen Gehaltes an freiem Ammoniak zur Berieselung des letzten Scrubbers verwendet werden. Das direkt erhaltene Gaswasser ist jedoch vollständig von dem zur Reinigung bestimmten zu trennen.

Verf. hält diesen Punkt, der bisher in dieser Schärfe noch nicht ausgesprochen wurde, für ganz wesentlich, und glaubt, dass in der Anwendung concentrirten Ammoniakwassers der Schwerpunkt des ganzen

Verfahrens liegt, so dass es vortheilhafter sein wird den Schwefelwasserstoff (der stets viel weniger als die CO_2 beträgt) ebenfalls durch nasse Reinigung zu entfernen und die trockenen Eisenoxyd-Reiniger nur zur Entfernung der letzten Spuren SH_2 zu verwenden.

Verf. suchte nun den Maximalgehalt an Ammoniak zu bestimmen, den die Reinigungsflüssigkeit, das Ammoniakwasser, besitzen kann. Obwohl es in mehr als einer Beziehung wünschenswerth ist möglichst starkes Ammoniakwasser zur Berieselung anzuwenden, so darf eine gewisse Grenze nicht überschritten werden, weil das durch die Ammoniaklösung streichende Gas NH_3 aufnehmen, resp. einen Gehalt an Ammoniak nicht mehr an eine unter gegebenen Verhältnissen gesättigte Lösung abgeben und den Scrubber unrein verlassen könnte. Das im Gas enthaltene Ammoniak könnte zwar leicht durch Berieselung mit schwächerem Wasser aus der Hydraulik entzogen werden, allein das behufs Reinigung übergepumpte Ammoniakwasser würde nach jedesmaligem Gebrauch schwächer geworden sein und würde die Zufuhr neuer Ammoniakmengen verlangen; andererseits wird ein zu hoher Gehalt an Ammoniak zu Verlusten bei der Regeneration Veranlassung geben. Als passende Stärke kann diejenige bezeichnet werden, welche das Gaswasser besitzt, wenn es nach wiederholtem Ueberpumpen über den Scrubber einen Maximalgehalt an Ammoniak erreicht hat.

Ein Gaswasser (A), das sich in einem nichtberieselten Scrubber vor den Reinigern gebildet hatte, enthielt folgende Mengen:

In einem Liter Gaswasser

NH_3	CO_2	SH_2
36,21 Grm. = 47,46 Liter	39,2 Grm. = 19,8 Liter	14,8 Grm. = 9,7 Liter

$CO_2 + SH_2$
54,0 Grm. = 29,61 Liter.

Auf 47,46 Liter Ammoniak waren demnach 29,6 Liter $CO_2 + SH_2$ absorbirt worden, so dass das Gaswasser eine ziemliche Menge sauren Salzes enthielt; das vorhandene Ammoniak war in diesem Fall sehr gut ausgenützt.

Nach vorläufigen Versuchen werden durch den im Allgemeinen als Hills'sches Verfahren bezeichneten Regenerationsprocess etwa $^4/_5$ der im Gaswasser enthaltenen Kohlensäure und $^3/_4$ des vorhandenen Schwefelwasserstoffs aus dem Gaswasser ausgeschieden, während $^1/_5$ resp. $^1/_4$ der betreffenden Gase (CO_2 oder SH_2) im regenerirten Gaswasser zurückbleiben. Die bei der Regeneration ausgetriebene Menge an Kohlensäure und Schwefelwasserstoff kann von dem Ammoniakwasser wieder aufgenommen werden, d. h. das regenerirte Ammoniakwasser ist im Stande mindestens ein dreimal so grosses Gasvolumen Kohlensäure und Schwefelwasserstoff als es schon enthält, bei der Ueberrieselung der Scrubber aus dem Gas aufzunehmen.

Wendet man zur Reinigung des Gases ein Ammoniakwasser von oben angegebener Stärke an, so ergeben sich folgende Verhältnisse.

Gehalt des Wassers *vor* der Regeneration:

Im Liter:

47,5 L. NH_3 und 29,6 L. ($CO_2 + SH_2$).

Nach der Regeneration bei 10 Proc. Verlust an Ammoniak, das zwar für die Reinigung verloren geht, leicht aber als Sulfat gewonnen werden kann und durch nachherige Berieselung des Scrubbers bei richtiger Stärke wieder ersetzt wird:

Im Liter Wasser:
42,75 L. NH_3 — 7,4 L. (CO_2 + SH_2).

22,2 Liter CO_2 + SH_2 sind entfernt worden. Diese 7,4 Liter CO_2 + SH_2 sind im Ammoniakwasser mit 14,8 Liter NH_3 zu neutralem kohlensaurem Salz und Schwefelammon verbunden.

42,75 — 14,8 = rund 28 Liter NH_3 sind frei, welche mindestens noch 14 Liter CO_2 + SH_2 zu binden vermögen, oder pro Cubikmeter Gas 1,4 Proc. dieser Verunreinigungen.

Durch 1 Liter des zur Reinigung verwendeten Ammoniakwassers obiger Stärke können demnach jedem Cubikm. durch den Scrubber gehenden Gases 1,4% CO_2 + SH_2 entzogen werden. Hierbei ist vorausgesetzt, dass eine möglichst vollkommene Berührung des Gaswassers mit dem durchgehenden Gas durch die bekannten Vorrichtungen hergestellt wird, dass ferner das Gas theerfrei in den Scrubber tritt, um eine gleichmässige Berieselung zu ermöglichen, und dass endlich das übergepumpte Gaswasser stets dem Gasstrom entgegen vom Ausgangsscrubber zum ersten, von einem auf den anderen gepumpt wird. Es ist jedoch nur die Bildung von neutralem Salz angenommen, während in der That mehr Kohlensäure aufgenommen werden kann, und sich um so mehr saures Salz bildet, je concentrirter die Lösung ist. Pro 1000 Cubikm. Tagesproduktion wären demnach 1 Cubikm. Gaswasser über die Scrubber zu pumpen. Da ferner für continuirlichen Betrieb eine gleiche Menge Gaswasser in derselben Zeit regenerirt werden muss, um nach Erschöpfung der ersten Portion an deren Stelle zu treten, so wären für je 1000 Cubikm. Gas ca. 2 Cubikm. Gaswasser von obiger Stärke erforderlich. Noch günstiger gestalten sich die Verhältnisse, wenn ein stärkeres Ammoniakwasser angewendet werden kann. Nach den Mittheilungen von Hunt[1]) wurde auf den *Windsor St. Gas-Works* im Wascher ein Gaswasser von 1,060 specifischem Gewicht erzeugt, das im Liter 58 Grm. CO_2 und 8,9 Grm. SH_2 enthielt. Es darf bei der sorgfältigen Kontrole des Londoner Gases angenommen werden, dass das durch den Apparat gegangene Gas bezüglich des Ammoniakgehaltes die gesetzliche Grenze nicht überschritt. Ein Wasser obiger Stärke könnte dann ohne Weiteres nach der Regeneration zur Reinigung verwendet werden. Die angegebenen Gewichte entsprechen

In 1 Liter Gaswasser:
29,9 L. CO_2 und 5,9 L. SH_2.

Das Gaswasser (B) enthält demnach in 1 Liter 35,8 Liter (CO_2 + SH_2).

Nach der Regeneration enthält dieses Wasser noch rund 9 Liter von beiden Gasen; 27 Liter ($^3/_4$) sind entwichen und können beim Berieseln des Scrubbers wieder aufgenommen werden.

Jeder Liter dieses Gaswassers B kann also 27 Liter CO_2 + SH_2 absorbiren, während A 14 Liter aufzunehmen vermag; die Wirksamkeit von B ist

1) Journ. für Gasbeleuchtung 1876 p. 613.

also abgesehen von der grösseren Energie bei der Absorption 1,9mal so gross für jeden Liter.

Sollen wie im vorhergehenden Fall 1,4 Proc. $CO_2 + SH_2$ aus dem Gas entfernt werden, so müssen auf jeden Cubikmeter producirten Gases $\frac{1}{1,93} = 0,52$ Liter, also etwas mehr als 0,5 Cubikmeter pro 1000 Cubikmeter Gas über den Scrubber gehen oder $^5/_3$ mal so viel Ammoniakwasser als bei der Erzeugung dieses Gasquantums entsteht.

Unter sonst gleichen Umständen wird demnach bei Anwendung des Gaswassers von der Stärke B nur eine halb so grosse Menge Ammoniakwasser zu regeneriren, resp. überzupumpen und aufzubewahren sein als bei einer Stärke A. Die Ersparung an Brennmaterial, Arbeitskraft und Anlagekosten liegt auf der Hand.

Pro 1000 Cubikm. Gasproduktion und einen Gehalt des in den Scrubber eintretenden Gases von 1,4 Proc. ($CO_2 + SH_2$) oder der Entfernung dieser Menge aus dem Gas wird demnach bei continuirlichem Betrieb etwas über 1 Cubikm. Ammoniakwasser von ca. 76 Liter oder 58 Grm. NH_3 pro Liter erforderlich sein. Für eine Maximalproduktion pro 24 Stunden von 1 Mill. Cubikfuss = 28,000 Cubikm. wären etwa 30 Cubikm. Gaswasser obiger Stärke nöthig [1]); die Hälfte: 15,0 Cubikmeter müsste pro 24 Stunden über die Scrubber laufen, die andere Hälfte mit einer Reserve würde in derselben Zeit zu regeneriren sein. Wird nur die Entfernung eines Theils der Verunreinigungen des Gases (Schwefelwasserstoff oder Kohlensäure) beabsichtigt, so wird die Absorption sich vorzüglich auf die Kohlensäure erstrecken, obwohl eine gleichzeitige Absorption von Schwefelwasserstoff in nahezu dem Verhältniss wie die beiden Gase im Gaswasser auftreten, nicht zu vermeiden ist. Da jedes Volumen vom Ammoniakwasser absorbirten Schwefelwasserstoffs die Absorption eines gleichen Volumens Kohlensäure verhindert, so wird es von den speciellen Umständen bezw. von dem relativen Verhältnisse des im Gas enthaltenen Schwefelwasserstoffvolumen zum Kohlensäurevolumen abhängen, wie weit die Kohlensäure ohne gleichzeitige Entfernung des Schwefelwasserstoffs absorbirt werden kann. Die über dieses Verhältniss früher von Patterson entwickelten Anschauungen bedürfen hiernach einer Correktion.

Es ist in Vorstehendem von dem Verf. betont worden, dass das Ammoniakwasser, wie es sich bei der Gaserzeugung bildet, wegen seiner grossen Verdünnung, d. h. wegen des geringen Gehalts an Ammoniak nicht direkt mit Vortheil zur vollständigen Reinigung des Gases angewendet werden kann. Man ist deshalb genöthigt, zum Zweck der Reinigung aus dem Gaswasser ein concentrirtes Ammoniakwasser, rohes Aetzammoniak, herzustellen. Die Herstellung dieser Reinigungsflüssigkeit erfordert keine besonderen Apparate sondern sie wird überall da betrieben oder leicht in Betrieb gesetzt werden können, wo das Gas-

1) Der Inhalt der Gaswassergruben auf dem Münchener Werk beträgt 204 Cubikmeter.

wasser rationell auf Ammoniaksalze nach dem Verfahren von Mallet oder Solvay[1]) verarbeitet wird. Auf denjenigen Gas-Werken, auf welchen die Darstellung von Ammoniaksalzen betrieben oder die Verarbeitung des Gaswassers vorgenommen wird, bereitet die Einführung des Reinigungsverfahrens keine Schwierigkeit. Das starke Ammoniakwasser wird durch Abdestilliren einer grösseren Portion von Gaswasser und Auffangen der Dämpfe im Gaswasser, bis dasselbe die erforderliche Stärke erreicht hat, gewonnen. Die hierbei aufgewendeten Kosten für Brennmaterial etc. werden bei der späteren Verarbeitung des ausgenutzten Wassers auf Ammoniaksalz erspart. Man kann auch durch längere Berieselung der Scrubber mit derselben Menge Ammoniakwasser die erforderliche Concentration erreichen. Die aus der Hydraulik und dem Condensator abfliessenden Gaswässer müssen selbstverständlich von der für die Reinigung bestimmten Portion getrennt werden.

Ist das Ammoniakwasser auf die gewünschte Stärke gebracht, so wird es nach dem etwas modificirten Hills'schen Verfahren von Schwefelwasserstoff und Kohlensäure zum grössten Theil befreit und dann abermals über die Scrubber gepumpt. Nachdem es die bei der Regeneration beseitigten Volumina SH_2 und CO_2 aus dem Gas wieder aufgenommen hat, wird es abermals dem Reinigungsverfahren unterworfen. Dieselbe Menge Ammoniakwasser kann mithin *in abstracto* eine unbegrenzte Menge Gas von Schwefelwasserstoff und Kohlensäure befreien. Es kann demnach dieses Verfahren mit Recht eine Regeneration genannt werden; es stellt sich den vielen Prozessen der modernen chemischen Technik an die Seite, bei denen das durch den chemischen Prozess in seiner Wirkung erschöpfte Agens, der sogenannte „Rückstand", unter veränderten Bedingungen (hauptsächlich durch Temperatur-Einflüsse oder Wärmezufuhr) wieder in den ursprünglichen wirksamen Zustand zurückverwandelt wird.

Das früher besprochene Verhalten der Ammoniaksalze, besonders der hier ausschliesslich in Frage kommenden: $(NH_4)_2CO_3$ und $(NH_4)_2S$ gibt ein Mittel an die Hand um aus einer Lösung, welche diese beiden Salze enthält, den grössten Theil der Kohlensäure abzuscheiden und freies Ammoniak zu erzeugen. Erhitzt man eine Lösung von kohlensaurem Ammoniak (für Schwefelammon gilt dasselbe) über 60° C., so ist das in Lösung befindliche Salz zersetzt. Die getrennten Bestandtheile bleiben jedoch zum grössten Theil im Wasser gelöst, da die Grenze der Löslichkeit für Ammoniak bei der angenommenen Concentration noch nicht erreicht ist und die Absorptionsfähigkeit für Kohlensäure durch die Gegenwart des Ammoniaks erhöht wird. Erhitzt man weiter, so wird die Gasspannung der durch physikalische Anziehung in der Flüssigkeit zurückgehaltenen Gase CO_2 und NH_3 vermehrt und endlich so weit gesteigert, dass die Gase in Blasen entweichen, zunächst die Kohlensäure,

1) Nicht zu vergessen das zukunftsvolle Verfahren von Gerlach, d. Jahresbericht p. 370.

später Ammoniak, da das letztere weit stärker vom Wasser gebunden wird. Der Vorgang lässt sich durch folgendes Experiment leicht demonstriren: Man bringt in eine warme, nahezu gesättigte Lösung von kohlensaurem Ammoniak ein Stück festes Salz; es beginnt eine heftige Gasentwicklung, das entweichende Gas ist grösstentheils Kohlensäure, die rückständige Lösung muss demnach im Verhältniss zum Ammoniak weniger Kohlensäure enthalten als das feste Salz. Dieser Vorgang zeigt zugleich auch den zersetzenden Einfluss des Wassers, da das feste Salz bei derselben Temperatur keine Kohlensäure (oder nur geringe Mengen mit Ammoniak) entlässt, bei welcher es im Wasser Ströme von CO_2 entwickelt. Es zeigt auch den nachtheiligen Einfluss allzugrosser Verdünnung auf die Bildung von saurem Salz und erklärt, warum sich nur an denjenigen Stellen der Fabrikationsapparate und der Leitungen saures Salz bildet, wo eine geringe Menge Wasser vorhanden ist. Noch deutlicher lässt sich die Bildung von freiem Ammoniak in einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak zeigen, wenn man dieselbe wenige Minuten zum Kochen erhitzt. Die Flüssigkeit enthält nach dieser Operation neben unzersetztem kohlensaurem Salz freies Ammoniak. Um Letzteres nachzuweisen versetzt man mit einem Ueberschuss von Chlorbarium. Das kohlensaure Ammoniak setzt sich mit diesem um zu Chlorammonium und kohlensaurem Baryt. Die stark ammoniakalische Reaktion der über dem Bariumcarbonat-Niederschlag stehenden Flüssigkeit kann nur von freiem Ammoniak herrühren, da die anderen in der Flüssigkeit gelösten Salze NH_4 Cl, Ba Cl_2, vollkommen neutral reagiren.

Ganz analog dem eben geschilderten einfachen Versuch ist die Regeneration des Ammoniakwassers, das im Wesentlichen aus einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak besteht oder leicht in eine solche übergeführt werden kann.

Die für die Reinigung und Regeneration in Frage kommenden Salze des Gaswassers sind: kohlensaures Ammoniak und Schwefelammon. Das aus dem Ammoniak resp. dem Schwefelammonium und dem Schwefelkohlenstoff des Gases gebildete Schwefelcyanammonium [1]) und das durch Sauerstoff-Aufnahme aus dem Schwefelammonium entstandene Mehrfachschwefelammonium und thioschwefelsaure Ammoniak sollen zunächst ausser Acht bleiben.

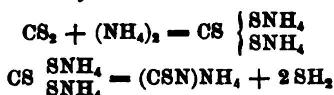
Um den im Gaswasser enthaltenen Schwefelwasserstoff zu entfernen, lässt man das zur Regeneration bestimmte starke Ammoniakwasser über Eisenoxyd fliessen. Zur Ausführung werden sich Vorrichtungen eignen, wie sie zum systematischen Auslaugen der Rohsoda üblich sind; in den einzelnen Abtheilungen werden die Pyritröstrückstände von den Schwefelsäurefabriken in Kasten gehängt und nach der Erschöpfung mit dem Gebläse oder an der Luft regenerirt. Der hierbei abgeschiedene Schwefel (pro Cubikmeter des Gaswasser B

1) Im Gas ist kein Schwefelcyanammonium enthalten; dasselbe bildet sich vielmehr erst in der angegebenen Weise.

ca. 8 Kilogrm.) kann leicht verwerthet werden. Durch diese Operation kann

1) der im Gaswasser enthaltene bis jetzt verloren gehende Schwefel nutzbar verwendet werden;
2) wird das vorher an SH_2 gebundene Ammoniak frei und für die spätere Reinigung gewonnen.

Das nun im Wesentlichen aus kohlensaurem Ammoniak bestehende Gaswasser wird erhitzt. Die von Hills und Solvay konstruirten Apparate dürften mit wenig Abänderungen, welche man am besten der praktischen Erfahrung überlässt, vollkommen genügen; die Principien, auf welche die Construktion der Apparate gegründet ist, haben sich als rationell erwiesen. Nachdem der Schwefelwasserstoff vorher entfernt ist, wird das Verfahren sich weit einfacher gestalten und die Regeneration eine vollkommenere sein. Würde nur Kohlensäure und Schwefelwasserstoff aus dem Gas absorbirt werden, so wäre eine sehr lange Benutzung der Reinigungsflüssigkeit vorauszusehen, zumal da ein Verlust an Ammoniak bei der Regeneration bei passender Stärke des Ammoniakwassers automatisch sich durch das ammoniakhaltig in den Scrubber tretende Gas ersetzt. Allein neben den betrachteten Reaktionen vollziehen sich auch andere, durch welche ein Theil des Ammoniaks für die Reinigung unwirksam gemacht wird. Eine dieser Reaktionen wird durch den im Gas enthaltenen Schwefelkohlenstoff eingeleitet; mit Ammoniak oder Schwefelammon bildet derselbe Salze, welche unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff[1]) einen Theil des Ammoniaks in Schwefelcyanammon überführen:



$$CS_2 + (NH_4)_2 = CS \begin{cases} SNH_4 \\ SNH_4 \end{cases}$$

$$CS \begin{matrix} SNH_4 \\ SNH_4 \end{matrix} = (CSN)NH_4 + 2\,SH_2$$

Das hierbei entstehende Schwefelcyanammon ist für die weitere Reinigung des Gases verloren, da es nicht mehr regenerirt werden kann. Immerhin können diese und analoge Zersetzungen nur als Nebenreaktionen betrachtet werden, welche die Brauchbarkeit der Methode in keiner Weise beeinflussen.

Was die Kosten dieses Reinigungsverfahren anbelangt, so lassen sich dieselben ohne praktische Versuche nur oberflächlich schätzen. Die Dimensionen der zur Verwendung kommenden Apparate und Behälter, sowie der Aufwand an Betriebskraft kann nach den oben mitgetheilten Zahlen pro 1000 Cubikm. Gas von dem praktischen Fachmann nach den jeweiligen Verhältnissen calculirt werden. Da bei dem vorgeschlagenen Verfahren an die Stelle der Neuanschaffung von Reinigungsmaterial die Regeneration des gebrauchten Ammoniakwassers tritt, so wird die Vergleichung dieser beiden Posten am sichersten eine Beurtheilung gestatten.

---

1) Dieser Reaktion mag zum Theil der grössere Gehalt des Gases an SH_2 hinter als vor dem Scrubber zuzuschreiben sein.

Nach den Mittheilungen von Henry[1]) über den Betrieb des Solvay'schen Kessel zur Verarbeitung des Ammoniakwassers beträgt der Brennmaterialaufwand für 1 Cubikm. 36 Kilogrm. Kohle. Da es sich bei der Regeneration nicht um vollständiges Austreiben des Ammoniaks und Ueberdestilliren eines Theils der Flüssigkeit handelt, sondern nur um Erhitzen des zu regenerirenden Wassers auf ca. 90⁰, so kann der obige Satz als sehr reichlich betrachtet werden. Da für 1000 Cubikm. Gas 1 Cubikm. Ammoniakwasser von der Stärke A regenerirt werden muss, so könnten mit einem Brennmaterialaufwand von 36 Kilo Kohle 1 Cubikm. Ammoniakwasser regenerirt oder das Reinigungsmaterial für 1000 Cubikm. Gas beschafft werden.

Die Methode, wie sie im Vorstehenden geschildert und theilweise begründet ist, strebt dahin, an die Stelle der getrennten Gasreinigung: der nassen im Scrubber und der trockenen in den Eisenoxydreinigern, eine einheitliche *nasse Reinigung* einzuführen. Die Bedeutung dieses Schrittes, vorläufig wenigstens die Beseitigung eines grossen Theils der trocknen Reinigung wird sofort klar, wenn man bedenkt, dass die trocknen Reiniger wohl die bedenklichsten sämmtlicher Fabrikationsapparate sind und durch Einführung der nassen Reinigung eine mit Eisenoxyd nicht erreichbare Continuität erzielt wird. Erkennt man diesen Uebergang von der trocknen zur nassen Reinigung im Princip an, so wird eine Ausdehnung des Scrubbersystems und eine Entlastung der trocknen Reinigung durch Einführung der Berieselung mit möglichst starkem Ammoniakwasser die nächste praktische Folge sein. Was die übrigen Fabrikationsapparate anbelangte so ist eine möglichst vollkommene Abscheidung des Theers aus dem Gas vor dem Eintritt in den Scrubber das erste Erforderniss, ohne welches eine gleichmässige Berieselung und eine Ausnützung des Ammoniakwassers nicht stattfinden kann. Die in jüngster Zeit construirten Apparate zur Vertheilung des Ammoniakwassers und zur vortheilhaften Berieselung der Scrubber werden der praktischen Durchführung der nassen Reinigung zu Hilfe kommen. Die vorstehend entwickelten allgemeinen Schlüsse über die Reinigung des Leuchtgases überhaupt und die Entfernung der Kohlensäure insbesondere stützen sich auf specielle Untersuchungen, welche auf der Gasanstalt in München ausgeführt sind und auf die in der Literatur niedergelegten Erfahrungen Anderer. Einstweilen können die bisher gewonnenen Resultate, die im Vorstehenden entwickelt sind, in folgende Schlüsse zusammengefasst werden:

1) Das bei der Destillation der Steinkohle gewonnene Gaswasser ist zu verdünnt um direkt mit Vortheil zur Reinigung verwendet zu werden.

2) Zur Reinigung des Gases ist möglichst starkes Ammoniakwasser zu verwenden, das nach bekannten Methoden gewonnen wird.

3) Das Hills'sche Verfahren ruht auf rationeller Grundlage und ermöglicht bei genügender Concentration der zu regenerirenden Lösung die Einführung der nassen Reinigung des Gases.

1) Journ. für Gasbeleuchtung 1877 p. 4.

4) Die Regeneration des starken Ammoniakwassers erfolgt zweckmässig erst nach der Zersetzung des Schwefelwasserstoffs und Abscheidung des Schwefels durch Eisenoxyd.

5) Das bei der Gaserzeugung aus der Hydraulik und dem Condensator gesammelte Gaswasser ist, nach dem Verf., von dem zur Reinigung bestimmten vollkommen zu trennen. —

Das Verfahren der Verarbeitung des Gaswassers auf Ammoniaksalze (und Soda)[1]) von G. Th. Gerlach ist nun[2]) ausführlich beschrieben worden (vergl. Seite 371).

G. E. Davis[3]) bespricht die Bestimmung des Schwefels in der erschöpften Reinigungsmasse und hebt zunächst hervor, dass die gewöhnliche Methode, den Schwefel mit Schwefelkohlenstoff zu extrahiren und den Verdunstungsrückstand als Schwefel zu wägen, fehlerhaft sei, da dem Schwefel noch theerige Körper beigemengt seien. Bei der späteren Verwerthung der Rückstände auf schweflige Säure würde auch der gefundene Schwefel nur dann zur vollständigen Wirkung gelangen, wenn die Reinigungsmasse frei von Kalk wäre, was in der Regel nicht der Fall ist; in Folge dessen bildet sich beim Rösten der Masse auf Kosten des Schwefels Gyps. Um nun die Menge des verwerthbaren Schwefels zu erfahren, empfiehlt Davis die Verbrennung und die Bestimmung der entstandenen schwefligen Säure durch Jodlösung. Er bestimmt zunächst den Feuchtigkeitsgrad der rohen Masse, laugt dieselbe dann mit Wasser aus, trocknet wieder und verbrennt die Masse in einem Porcellannachen in einer rothglühenden Verbrennungsröhre, welche mit einer Absorptionsflasche verbunden ist, in der Jodlösung sich befindet. Ein Aspirator oder eine Bunsen'sche Pumpe saugt die entstandene schweflige Säure in die Jodlösung. Die Abnahme des Jodgehaltes der Jodlösung ermittelt man durch Natriumthiosulfat. Das von Davis vorgeschriebene Auslaugen der Masse ist zur vorherigen Entfernung der vorhandenen Schwefelcyan- und Eisencyanverbindungen absolut nothwendig. G. Brügelmann[4]) wendet eine von ihm vorgeschlagene analytische Methode universellen Charakters[5]) zur Bestimmung des Schwefels im Leuchtgase (vergl. Jahresbericht 1876 p. 1133) an. Man verbrennt 10 Liter Leuchtgas (corrigirtes Volumen) mit Sauerstoffgas und leitet die Verbrennungsprodukte (wie in der Abhandlung beschrieben) auf eine Schicht rothglühenden Kalkes. Die Schwefelsäure wird als Bariumsulfat gewogen oder titriranalytisch mit Chlorbarium bestimmt. Verf. fand in 10 Liter Leipziger Leuchtgas 0,0029—0,0051 Grm. Schwefel. —

1) Jahresbericht 1876 p. 337 und 445.
2) Dingl. Journ. CCXXIII p. 82.
3) G. E. Davis, Chemic. News 1877 XXXVI Nr. 935 p. 188 (im Auszuge Chem. Industrie 1878 Nr. 1 p. 20).
4) G. Brügelmann, Zeitschrift für analyt. Chemie XV p. 175; Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVIII Nr. 3 p. 110.
5) Zeitschrift für analyt. Chemie XV p. 1; XVI p. 1; Bullet. de la soc. chim. XXVIII Nr. 3 p. 137.

F. C. Hills[1]) reinigt (engl. Patent) das Leuchtgas auf folgende Weise. Man leitet das Rohgas zunächst durch Schwefelnatrium, wodurch die Kohlensäure entzogen, Soda gebildet und Schwefelwasserstoffgas entwickelt wird[2]). Dann leitet man das Gas durch gereinigte Gaswässer, wodurch Schwefelammon gebildet wird, welches dem Gas den Schwefelkohlenstoff (in Folge Bildung von Sulfocarbonaten) entzieht. Nach dem Verfahren von Scott[3]) (engl. Patent) wird das Gas durch mit Magnesia (calcinirter Dolomit reicht auch hin) gefüllte Behälter geleitet; es entstehen Magnesiumcarbonat und ein lösliches Sulfid. Das erstere wird zum Extrahiren des Ammoniaks aus den Gaswässern benutzt. Das Sulfid wird zur Aufnahme des Schwefelkohlenstoffs verwendet (dieser Theil des Verfahrens wird in der vollständigen Specifikation nicht erwähnt. Im Ganzen geht der Beschreibung Klarheit ab) und (?) des Magnesiumcarbonates. Der Schwefelwasserstoff des Gases wird durch Eisenphosphat zerlegt. W. Marriot[4]) liess sich (in England) eine Methode der Reinigung des Gases patentiren. Es handelt sich hier vornehmlich um die Entfernung von Schwefelwasserstoff, und es wird dies erreicht durch Behandlung des Leuchtgases mit schwefligsaurem Ammoniak in Lösung. Das Reinigungsmittel wird durch Einleiten von Schwefligsäuregas in sogenanntes Gaswasser bereitet.

H. Schwarz[5]) (in Graz) ist der Meinung, dass die Reinigung des Gases von Theernebeln vielleicht durch die Wirkung der Centrifugalkraft zu erreichen sei. Er stellt sich eine Ventilatortrommel mit rasch rotirenden Flügeln von Siebgeflecht vor, in welche im Centrum der einen Stirnseite das rohe Gas eintritt. Die Theerbläschen werden theils zerrissen, theils unversehrt an die Wand geworfen, wo sie als flüssiger Theer sich ansammeln und durch einen Heber abfliessen würden.

Mohr[6]) (in London) sucht nach einem engl. Patente die erschöpfte Reinigungsmasse der Gasfabriken dadurch zu verwerthen, dass er durch Ausziehen mit Wasser die Ammoniaksalze extrahirt und dann die Masse mit Natronlauge behandelt. Aus dieser Lauge fällt man durch Salzsäure, mit der man die Lauge schwach ansäuert, einen Theil des Schwefels und verarbeitet die restirende Flüssigkeit auf Berlinerblau[7]). Gerlach[8]) (in Cöln) verfährt (engl. Patent) eben so.

1) F. C. Hills, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 227.

2) Der Vorschlag, das Rohgas durch Schwefelnatrium zu reinigen und neben der Reinigung des Gases Soda zu erhalten, ist nicht neu, sondern rührt von W. Reissig her. Vergl. Jahresbericht 1865 p. 238.

3) Scott, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1876 p. 1694; Chem. Centralbl. 1877 p. 272.

4) W. Marriot, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 1756.

5) H. Schwarz, Dingl. Journ. CCXXVI p. 306.

6) Mohr, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 1910.

7) H. Grüneberg liess sich durch J. H. Johnson (in London) die nämliche Reinigungsmethode für England patentiren. Vergl. Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 1977.

8) Gerlach, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 1977.

Aus dem nach dem Extrahiren mit Wasser und mit Natronlauge verbleibenden Rückstand wird der Schwefel durch Destillation in thönernen oder eisernen Retorten durch überhitzten Wasserdampf abgeschieden. Die entschwefelte Masse wird durch Erhitzen bei Luftzutritt wieder in zur Gasreinigung brauchbares Eisenoxyd übergeführt. (Schaffner's Verfahren besteht bekanntlich im Ausschmelzen des Schwefels bei 3—3½ Atmosphärendruck.)

W. C. Young[1]) fand unter den Verbrennungsprodukten des Leuchtgases auch kleine Mengen Schwefelsäure, was durch weitere Versuche von G. W. Wigner[2]) bestätigt wurde.

L. Grotowsky[3]) beschrieb die Darstellung und Verwendung des Paraffinölgases. Ueber die Zusammensetzung des Petroleum- und Naphtagases (aus pennsylvanischem Material) verbreitet sich C. F. Chandler[4]). Ueber die Verwerthung der Petroleumrückstände zur Gasbereitung[5]) bringt Uhland's Maschinenconstrukteur[6]) Mittheilungen. P. Suckow und Co.[7]) erstatten einen Bericht über Erdölgas, welches sie aus Paraffinöl durch Zersetzen desselben in einer glühenden Retorte darstellen. Seine Leuchtkraft ist im Durchschnitt 5mal grösser als die des Kohlengases, daher betrage der Gasconsum nur ⅕ von dem des aus Kohlen erhaltenen Leuchtgases. Die Kosten der Einrichtung seien auch weit geringer. Die genannte Firma hat bereits zahlreiche Anlagen von Erdölgasfabriken besorgt.

J. P. Gill[8]) (in Newark, N. J.) stellt Leuchtgas dar (V. St. P.), indem er überhitzten Wasserdampf durch Retorten führt, welche das zu vergasende Material im erhitzten Zustande enthalten. Das sich entwickelnde Gemisch von Gasen und Dämpfen wird „durch erhitzte metallische oder mineralische Stoffe enthaltende Retorten hinab- und hinaufgeleitet". T. B. Redwood[9]) (engl. Patent) leitet das aus den Retorten kommende Rohgas durch erhitzte Cylinder aus Kupfer oder Legirung, die Kupferdraht enthalten; dadurch werden die condensirbaren Bestandtheile des Gases in Gase, die in der Kälte unverändert

---

1) W. C. Young, The Analyst 1877 Nov. Nr. 20 p. 135; Americ. Chemist VII Nr. 4 p. 148.

2) G. W. Wigner, The Analyst 1877 Nov. Nr. 20 p. 139. (Siehe ferner die Versuche von C. Heisch, The Analyst 1877 Nr. 20 p. 133.)

3) L. Grotowsky, Zeitschrift für Berg-, Hütten- und Salinenwesen XXV p. 176.

4) C. F. Chandler, Americ. Chemist 1876 VI Nr. 8 p. 292.

5) Vergl. Jahresbericht 1866 p. 677, 700; 1867 p. 746, 749, 750 und 756.

6) Uhland's Maschinenconstrukteur 1876 Nr. 18 p. 244.

7) Deutsche Industriezeit. 1877 p. 114.

8) J. P. Gill, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 891; Chem. Centralbl. 1877 p. 480.

9) T. B. Redwood, Bullet. de la soc. chim. 1877 XXVII Nr. 11 p. 323; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 722.

bleiben, verwandelt. Symes[1]) will durch trockne Destillation der Steinkohlen nur Leuchtgas und keinen (oder nur sehr wenig) Theer darstellen. Zu dem Ende geht das ursprüngliche Gemisch von Gas und Theerdämpfen wiederholt durch die glühende Retorte und tritt dann erst in die Reiniger. 1 Tonne Kohle gab nach diesem Verfahren 13,000 Cubikfuss Gas, statt 10,000 Cubikfuss nach der gewöhnlichen Methode. Zu den vielen Apparaten zur Herstellung von Luftgas ist ein neuer gekommen, der unter dem Namen Alpha[2]) auftritt. Er führt die Luft durch Gasolin von 0,65—0,66 spec. Gew. (H. Hirzel verkauft 100 Kilogrm. Gasolin für 54 Mark) in Leuchtgas über. $2^1/_2$—3 Gallons Gasolin (à $6^1/_2$ Pfd. engl.) geben 100 Cubikfuss Leuchtgas. H. Briem[3]) empfiehlt das Fuselöl der Melassebrennereien als ausgezeichnetes Material zur Gaserzeugung (vergl. Seite 808). —

L. Ramdohr[4]) lieferte eine Beschreibung von Liegel's Gasfeuerung für Retortenöfen. B. Körting[5]) bespricht den Dampfstrahlscrubber und die Möglichkeit den Dampf aus dem Gase vollständig abzuscheiden und mit ihm das Ammoniak niederzuschlagen. Nicolä Teclu[6]) (in Wien) construirte einen Stromregulator für Leuchtgas. Brünjes und Jacobsohn[7]) liessen sich eine Füllmasse für Gasuhren (D. R. P.) patentiren. Diese von den vereinigten chemischen Fabriken in Leopoldshall-Stassfurt in den Handel gebrachte Masse besteht hauptsächlich aus einer neutralen Lösung von Chlormagnesium (mit geringen Mengen anderer Bestandtheile) vom spec. Gewicht 1,12 bis 1,13. Für weitere Entfernungen ist zur Verminderung der Transportkosten das feste Salz hergestellt und wird in Fässern verschickt. (Die Redaktion des Journ. f. Gasbeleuchtung bezeichnet die Salzlösung als eine Mutterlauge von der Verarbeitung der Stassfurter sog. Abraumsalze auf Chlorkalium. Die im letzten Jahrzehnd enorm gestiegene Produktion von Chlorkalium aus Carnallit hat solche Massen von Chlormagnesium erzeugt, dass die eine weitere Verarbeitung nicht mehr lohnenden Chlormagnesiumlaugen in den Bodefluss gegossen werden und dessen Wasser seit längerer Zeit in eine für

---

1) Symes, Scientif. Americ. 1877 Nr. 102 p. 1617; Chem. Industrie 1878 p. 19.

2) Organ des Central-Vereins für Rübenzuckerindustrie in der Oesterreichisch-Ungar. Monarchie, redigirt von Otto Kohlrausch 1876 V p. 809.

3) H. Briem, Organ des Central-Vereins für Rübenzuckerindustrie in der Oesterreichisch-Ungar. Monarchie, redigirt von Otto Kohlrausch 1877 März p. 177.

4) L. Ramdohr, Journ. für Gasbeleuchtung 1876 p. 502; Dingl. Journ. CCXXIII p. 482.

5) B. Körting, Journ. für Gasbeleuchtung 1877 p. 478.

6) Nicolä Teclu, Zeitschrift für analyt. Chemie 1877 p. 53; Dingl. Journ. CCXXIII p. 379.

7) Brünjes und Jacobsohn, Deutsche Industriezeit. 1877 p. 446; Dingl. Journ. CCXXVII p. 77; Chem. Centralbl. 1878 p. 144.

häusliche und industrielle Zwecke untaugliche Salzlösung verwandelt haben. Es wäre daher in mehr als einer Beziehung zu wünschen, das für dieses die Fabriken und die Umgebung belästigende Nebenprodukt sich eine passende Verwendung fände, und es hat natürlich an Vorschlägen hierzu nicht gefehlt. Ein solcher Vorschlag zur Verwendung von Chlormagnesiumlösung zur Füllung von Gasuhren, Gasbehältern und Wasserverschlüssen liegt hier vor. Die hauptsächlichsten Vortheile, welche von Seiten der Erfinder für diese Gasuhrenfüllmasse geltend gemacht werden, sind hauptsächlich der billige Preis gegenüber dem Glycerin und die Eigenschaft der Flüssigkeit, nicht zu gefrieren und nicht zu verdunsten und somit die Unrichtigkeit zu vermeiden, welche bei wassergefüllten Gasuhren durch Verdunstung entsteht. Die übrigen Eigenschaften, welche der Flüssigkeit zugeschrieben werden, die Trocknung des Gases und die nachträgliche Reinigung desselben durch Entfernung von Ammoniak, dürften für praktische Zwecke kaum ins Gewicht fallen. Was die Anwendung der Salzlösung zur Füllung von Wasserabschlüssen, Gasuhren, Gasbehältern etc. anbelangt, so ist dieselbe nicht neu; namentlich wurde Kochsalzlösung benutzt, um das Einfrieren der Wasserverschlüsse zu verhindern und die Heizung derselben zu ersparen. Dieses Mittel wurde aber wohl vollkommen verlassen wegen der heftigen Einwirkung, welche die Salzlösungen auf die mit ihnen in Berührung befindlichen Metalle ausüben; nach kurzem Gebrauche werden dieselben vom Roste zerfressen. Bekannt ist ferner die Vorsicht, mit der man in süsswasserarmen Küstenstädten die Füllung der Gasuhren mit Seewasser vermeidet und zum Auffüllen der Gasuhren Regenwasser verwendet. Direkte Versuche über das Verhalten einer Lösung von Chlormagnesium gegenüber verschiedenen Metallen haben ferner gezeigt, dass dieses Salz auf fast alle Metalle und Legirungen, wenn auch in verschiedenem Grade, ziemlich energisch einwirkt und gegenüber Eisen sich fast dem so gefürchteten Salmiak an die Seite stellt. Diese Verhältnisse werden allerdings durch die Gegenwart oder Abwesenheit der Luft, wie in den Gasuhren einigermaassen modificirt; doch ist die Verwendung der Chlormagnesiumlösung als Gasuhrenfüllmasse von vornherein nicht als gefahrlos zu bezeichnen und ist bei allenfallsigen Versuchen Vorsicht anzurathen.)

Stockwell[1]) ersann eine (in den Vereinigten Staaten patentirte) Zündvorrichtung für Gasflammen. An dem Brenner ist eine Kapsel angebracht, in welcher eine in regelmässigen Zwischenräumen mit Zündsatz betupfte Papierrolle eingeschlossen ist. Oeffnet man den Hahn, so wird die Papierrolle vorwärts geschoben, die dem Brenner zunächst liegende Zündpille wird durch eine Schlagfeder entzündet und das ausströmende Gas zum Brenner gebracht. Beim Zurückdrehen des Hahnes wird die Flamme gelöscht und die Zündvorrichtung für das nächste Anzünden zurecht gestellt.

1) Stockwell, Dingl. Journ. CCXXVI p. 362.

Literatur.

1) A Treatise on the Science and Practice of the Manufacture and Distribution of Coal Gas. London 1877. W. B. King.

2) G. F. Schaar, Die Steinkohlengasbereitung mit einem Anhang: die Darstellung des Leuchtgases aus Petroleumrückständen. Mit 16 in den Text gedruckten Holzschnitten und einem Atlas von 18 autographirten Tafeln. Leipzig 1877. Baumgärtner's Buchhandlung.

Vorliegende Schrift ist ein Separatabdruck aus Uhland's Praktischem Maschinenconstrukteur (1877 Nr. 1 p. 14; 2 p. 25; 3 p. 55; 5 p. 87; 6 p. 113; 7 p. 128; 8 p. 153; 9 p. 165; 10 p. 190; 11 p. 207; 15 p. 288) und enthält eine sorgfältig geschriebene Schilderung des heutigen Betriebes der Gasbereitung, die dem Techniker wie dem Laien bestens empfohlen zu werden verdient.

Photometrie.

Die Arbeiten K. Heumann's[1] (früher in Darmstadt, jetzt Professor in Zürich) über die Theorie leuchtender Flammen sind fortgesetzt und zu einem gewissen Abschlusse gebracht worden[2]. Wir theilen die Arbeit im Auszuge mit. Zur Erklärung der mannigfachen Erscheinungen, welche an leuchtenden Kohlenwasserstoffflammen beobachtet wurden, diente in den früheren Arbeiten des Verf.'s stets die Ansicht als Ausgangspunkt, dass in den Flammen fester Kohlenstoff ausgeschieden werde. Es zeigte sich, dass diese Theorie den Thatsachen immer in bester Weise sich anschloss und hierdurch selbst an Wahrscheinlichkeit gewann. Da jedoch Frankland das Vorhandensein festen Kohlenstoffes in den Leuchtflammen bestritt und die Leuchtkraft speciell dichten dampfförmigen Kohlenwasserstoffen zuschrieb, so erschien es geboten, die Richtigkeit der frühern, von H. Davy aufgestellten Theorie auch noch in anderer Hinsicht, und zwar vom mehr chemischen Standpunkt aus, zu prüfen. Hierzu zeigten die in den früheren Arbeiten besprochenen Versuche den Weg.

Die namhafte Vergrösserung des gesammten „Leuchteffektes“ einer Gasflamme durch Erhitzen der Brennerröhre war als Folge einer doppelten Wirkung der zugeführten Wärme erkannt worden: der leuchtende Flammenmantel wurde glänzender und grösser. Die Steigerung der „Lichtintensität“ kann nun selbst wieder in zweierlei Umständen begründet sein; entweder werden die ausgeschiedenen Kohletheilchen durch höhere Flammentemperatur zu stärkerm Glühen erhitzt, oder die Anzahl der in ein und dem nämlichen Volum des Flammenmantels vorhandenen, suspendirten Kohletheilchen wird vermehrt. Ob bei dem

1) Jahresbericht 1875 p. 1102 und 1103; 1876 p. 1150.
2) K. Heumann, Annal. der Chemie CLXXXIV p. 206; Chemic. News 1877 XXXV Nr. 499 p. 74; Dingl. Journ. CCXXV p. 450 und 589.

erwähnten Versuche beide Umstände eintreten, lässt sich nicht ohne Weiteres entscheiden. Die Vergrösserung des Leuchtmantels beim Erhitzen der Brennerröhre wurde durch ein frühzeitigeres Ausscheiden des Kohlenstoffes im untern Theil der Flamme erklärt, welcher durch die zugeführte Wärme eine zu jener Zersetzung des Kohlenwasserstoffes genügend hohe Temperatur erhalte. Ist diese Erklärung richtig, so muss statt der Wärme auch jedes andere Agens, welches im Stande ist, Kohlenwasserstoffe bei der niedern Temperatur des untern Flammentheiles unter Kohlenabscheidung zu zersetzen, eine Vergrösserung des Leuchtmantels zur Folge haben, wenn es in geeigneter Weise zur Wirkung gelangt. Als solche Agentien sind offenbar Chlor und Brom anzusehen, und in der That entspricht der Versuch jener Voraussetzung.

Aus einer horizontalen, etwas engen Röhre austretendes Leuchtgas lieferte bei der Entzündung eine langgestreckte Flamme, deren Leuchtmantel erst 1 bis 2 Centim. von der Mündung begann. Wurde nun Chlorgas aus einer Röhre gegen jenen blauen, dicht am Brenner beginnenden Theil der Flamme geleitet, so wurde letzterer sofort gleichfalls hellleuchtend, d. h. der Leuchtmantel begann bereits direkt an der Mündung; ausserdem zeigte er viel stärkeren Glanz. Letztere Erscheinung kann ihren Grund nur darin haben, dass die Lichtintensität durch Vermehrung der Anzahl leuchtender Kohletheilchen erhöht wird, da das Chlor eine erhebliche Steigerung der Flammentemperatur nicht bewirkt. Statt des Chlores lässt sich Bromdampf mit ganz demselben Effekt anwenden; bei einem Uebermaass dieser Agentien wird die Kohleabscheidung so massenhaft, dass die Flamme zu russen beginnt, da das Chlor resp. Brom theilweise die Stelle des eintretenden Sauerstoffes vertritt, ohne jedoch wie dieser im Stande zu sein, den Kohlenstoff in eine gasförmige Verbindung überzuführen. Kohlenwasserstoffflammen von geringer Lichtintensität können diese Eigenschaft verschiedenen Umständen verdanken, und es fragt sich nun, ob in allen diesen Fällen Zuführung von Chlorgas den von der Theorie vorausgesagten Effekt gibt.

Kohlenwasserstoffflammen können schwach leuchtend sein,

α) wenn der Lichtmantel nur wenig feste Kohletheilchen enthält. Dieses Verhältniss findet sich bei allen kohlenstoffarmen Materialien, z. B. dem Grubengas CH_4. Eine solche Flamme wird durch Chlor hellleuchtend, sowohl wenn dasselbe dem Material selbst vor der Verbrennung beigemischt wird, als auch wenn es der von aussen zutretenden Luft beigefügt ist. Im erstern Fall findet bereits im innersten Theil der Flamme eine partielle Verbrennung statt, indem der Wasserstoff sich theilweise mit Chlor vereinigt und der hierdurch frei gewordene Kohlenstoff sich ausscheidet und so zunächst das Leuchten der Chlor-Wasserstoffflamme im Innern der Hauptflamme bewirkt. Weiter nach aussen verbrennt dann sämmtlicher Kohlenstoff und der noch nicht an Chlor gebundene Wasserstoff; da bei dieser äussern Verbrennung das Material nunmehr ein relativ wasserstoffarmes, dagegen sehr kohlereiches ist, so muss hier gleichfalls bedeutende Lichtentwicklung eintreten. Leitet man

das Chlorgas durch eine Röhre ins Innere einer etwas grossen Grubengasflamme, so lassen sich beide Flammen deutlich unterscheiden. Wird Chlor der äussern Luft beigemischt, in welcher die Verbrennung stattfindet, so ersetzt es nicht blos einen Theil des inerten Stickstoffes, sondern auch des Sauerstoffes und verbindet sich wie dieser mit Wasserstoff, nicht aber mit Kohlenstoff. Letzterer wird daher in grösserer Menge abgeschieden und muss so lange glühend in der Flamme verweilen, bis er an deren äussern Saum mit genügendem Sauerstoff zusammentrifft, um verbrannt zu werden. Kohlenstoffarme Gase können auch dann hellleuchtend verbrennen, wenn sie bereits in ihrem Molekül solche Elemente in genügender Menge enthalten, welche bei Glühhitze den Wasserstoff sofort theilweise oder ganz in Beschlag nehmen und dadurch entweder zunächst einen kohlenstoffreichen Kohlenwasserstoff oder sogleich reinen Kohlenstoff in Freiheit setzen; derartige Verbindungen sind z. B. die Chlorsubstitutionsprodukte des Grubengases: Methylchlorid CH_3Cl und Chloroform $CHCl_3$. In der That liefern diese Körper eine hellleuchtende, Chloroform sogar eine russende Flamme. (Letzteres brennt nur in der Nähe einer andern Flamme von selbst weiter, oder wenn sein Dampf mit Wasserstoff gemischt ist.)

β) Kohlenwasserstoffflammen können schwach leuchtend resp. nicht leuchtend (blau) sein, wenn sie zwar kohlenstoffreiche Gase enthalten, jedoch nicht genügend hohe Temperatur besitzen, um aus dem vorhandenen Material Kohlenstoff in fester Form auszuscheiden. Hier sind zwei Fälle möglich. Entweder ist die allzu niedrige Flammentemperatur durch Wärmeentziehung von aussen veranlasst, oder die Temperatur, bei welcher sich das Material unter Kohleabscheidung zersetzt, liegt sehr hoch. Der erstgenannte Fall tritt ein, wenn eine leuchtende Flamme durch abkühlende Körper berührt wird; der letztere, wenn die Verbrennungsgase durch andere Luftarten verdünnt sind, welche indess, insofern sie nicht selbst an der Verbrennung Theil nehmen (wie dies z. B. bei Kohlenoxyd, Sauerstoff oder Luft der Fall ist), auch gleichzeitig die ursprüngliche vorhandene Flammentemperatur durch Wärmebindung erniedrigen. Die Temperatur aller derartigen Flammen liegt hoch genug, um einen dünnen Platindraht oder eingeführte Kohlensplitter zum Glühen zu bringen, reicht nicht aus, um das betreffende Material unter Kohleabscheidung zu zersetzen; bewirkt man letzteres indess durch andere Mittel, so muss der Kohlenstoff glühend und somit die Flamme leuchtend werden. Ist diese Voraussetzung richtig, so wird Chlorgas in beiden Fällen die entleuchteten Flammen wieder hellleuchtend machen. Zur Prüfung des ersten Falles wurde eine kleine leuchtende Gasflamme durch Berührung mit einer Porzellanschale entleuchtet (Verf. hat früher gezeigt, dass hierbei nur die Wärmeentziehung als Ursache der Entleuchtung anzusehen ist); sobald nun unter die blaue Flamme etwas Chlorgas oder Bromdampf gebracht wurde, erhielt sie sofort wieder bedeutende Leuchtkraft und überzog die Porzellanfläche mit Russ.

Hierdurch glaubt der Verf. bewiesen zu haben, dass, wie voraus-

gesetzt war, die durch Abkühlung entleuchtete Flamme nur darum kein Licht ausstrahlt, weil ihre Temperatur nicht ausreicht, Kohlenstoff abzuscheiden; sie genügt aber, um den auf andere Weise ausgeschiedenen Kohlenstoff zum Leuchten zu bringen. Die durch Beimischung indifferenter Gase entleuchteten Kohlenwasserstoffflammen finden sich in einer ähnlichen Lage. Das verdünnte Material bedarf nun einer höheren Temperatur, um unter Kohleabscheidung zersetzt zu werden; aber auch hier reicht die vorhandene Hitze aus, auf andere Art abgeschiedenen Kohlenstoff zum Glühen zu bringen. Zu den Versuchen dienten die blauen Flammen, welche das zuvor mit Kohlensäure, mit Luft oder mit Kohlenoxyd vermischte Leuchtgas lieferte. Diese Flammen wurden durch Zuführung von etwas Chlorgas sofort hellleuchtend.

γ) Als *dritte* Möglichkeit für die Existenz schwach leuchtender Kohlenwasserstoffflammen ist der Fall anzusehen, dass die Temperatur der Flamme zwar hinreicht, um aus dem leicht zersetzbaren Material eine Masse Kohletheilchen auszuscheiden, jedoch nicht hoch genug ist, um diese zum hellen Glühen zu bringen. Als Beispiel führt der Verf. die Terpentinölflamme an. Derartige Flammen bedürfen nur eine beträchtliche Erhöhung ihrer Temperatur, um ein brillantes Licht auszustrahlen, und werden daher durch Zuleitung von Sauerstoff oder durch Einblasen von Luft äusserst hellleuchtend. Da die Einführung von Chlor die Temperatur der Flamme nicht steigert und an ausgeschiedenem Kohlenstoff kein Mangel ist, so darf durch Zuleiten jenes Gases in die Terpentinölflamme keine Erhöhung ihrer Leuchtkraft eintreten.

Der Versuch bestätigt die Richtung dieses Schlusses. Seither diente die Annahme, dass Chlor aus den glühenden Flammengasen festen Kohlenstoff abscheide, als Ausgangspunkt für die Erklärung. Jene Annahme ist jedoch nicht etwa nur eine nützliche Hypothese, sondern eine bewiesene Thatsache, insofern Chlor mit glühenden Kohlenwasserstoffen zusammengebracht stets massenhafte Abscheidung fester Kohle veranlasst, welche mit dem auf sonstige Weise gebildeten Russ ganz identisch erscheint. Dass der Russ als (mehr oder weniger reiner) Kohlenstoff angesehen werden muss, hat bis jetzt nur Frankland zu leugnen versucht. Sein Wunsch, den Lichtträger im Flammenmantel als dichten Kohlenwasserstoffdampf betrachten zu dürfen, hat ihn zur Bemerkung veranlasst, der Russ sei stets wasserstoffhaltig und darum wahrscheinlich weiter Nichts als ein Conglomerat der dichtesten lichtgebenden Kohlenwasserstoffe, deren Dämpfe sich an dem kalten Körper condensiren. Hiergegen erwähnte W. Stein[1]) dass sich dann der Russ durch Erhitzen auch wieder in Dampf verwandeln lassen müsse, was nicht der Fall ist, und theilte eine Analyse von Leuchtgasruss mit, welcher neben 99,1 Proc. Kohlenstoff nur 0,9 Proc. Wasserstoff enthielt. Hiernach ist man also nicht berechtigt, den Russ einen Kohlenwasserstoff zu nennen; er ist nur Kohlenstoff, welcher geringe Mengen anderer

---

1) Vergl. Jahresbericht 1875 p. 925 und 927.

Körper aufgenommen hat. Dem Verf. scheint es undenkbar, dass sich überhaupt chemisch reiner Kohlenstoff aus einer Flamme ablagern könnte, weil bekanntlich die Kohle ein so bedeutendes Bestreben zeigt, Dämpfe und Gase zu absorbiren, dass sie sofort nach der Abkühlung am berussten Gegenstand nicht blos Gase und Wasserdampf, sondern auch unverbrannt hier austretende Kohlenwasserdämpfe aufnehmen wird.

Verf. hat nun gezeigt, dass Chlorgas alle Flammen leuchtend und russend macht, welche zersetzbare Kohlenwasserstoffe enthalten. Würde Frankland entgegnen, auch hier sei es nicht der feste Kohlenstoff, der ausgeschieden das Leuchten bedingt, sondern dichte Dämpfe, welche durch die Wirkung des Chlores erzeugt werden, so wäre darauf hinzuweisen, dass Frankland selbst anführt, dass man, um aus Russ reinen Kohlenstoff zu erhalten, diesen in Chlorgas ausglühen müsse. Wenn folglich das Chlor in der Glühhitze die Kohlenwasserstoffe unter Zurücklassung reinen Kohlenstoffes zerstört, so wird auch diese Reaktion inmitten der Flamme stattfinden. Auf die grössere oder geringere Reinheit des Kohlenstoffes komme es überhaupt im vorliegenden Fall gar nicht an, es fragt sich nur, ob das ausgeschiedene Produkt ein fester oder ein dampfförmiger Körper ist, und hierüber kann keinerlei Zweifel bestehen; schon bei dunkler Rothglühhitze scheidet sich aus einem Gemenge von Chlorgas und Leuchtgas Russ als fester Staub in Menge ab. Die bedeutende Lichtentwicklung, welche durch Einführung von Chlor bei den beschriebenen Versuchen beobachtet wurde, verdankt also ohne Frage der Abscheidung festen Kohlenstoffes ihr Entstehen. Der Charakter der so erhaltenen Leuchtflamme ist ganz der normale, d. h. das durch die Wirkung des Chlores veranlasste Leuchten ist in Nichts verschieden von dem durch hohe Temperatur bewirkten, und es liegt nicht der geringste Grund vor, daran zu zweifeln, dass wenn in jenem Fall fester Kohlenstoff der Lichtträger ist, er es auch in diesem sein wird.

Es galt dem Verf. nun noch direktere Beweise aufzufinden, welche das Vorhandensein festen Kohlenstaubes in den Leuchtflammen über alle Zweifel erheben und gleichzeitig die Unmöglichkeit der Frankland'schen Hypothese darthun. Ein früher besprochener Versuch ergab, dass ein weisses Porzellanstäbchen, welches in eine leuchtende Flamme eingeführt wurde, sich nur an der untern, dem Gasstrom entgegenstehenden Seite mit Russ bedeckte. Erst nach viel längerer Zeit bildete sich auch an der obern Fläche ein ganz dünner schwärzlicher Hauch. Wäre der Russ als leuchtender Dampf in der Flamme enthalten, so müsste die Ablagerung an einem kalten Gegenstand eine Condensation jenes Dampfes sein, wie Frankland selbst sagt; wenn nun der Gegenstand rings von der leuchtenden Flamme umgeben ist, so muss auch ringsum Condensation, d. i. Berussung eintreten. Der Versuch zeigt jedoch, dass sich nur die untere Fläche berusst. Also kann der Russ nicht als Dampf, sondern muss als fester Körper in dem leuchtenden Flammenmantel vorhanden sein; die Berussung ist darum keine Condensation, sondern ein rein mechanischer Vorgang, ganz analog dem Ansetzen

des Staubes an die Wände eines Zimmers oder des Ofenrusses an die Kaminwände. Ferner widerspricht der Auffassung Frankland's, die Berussung erfolge durch Condensation dichter Dämpfe, die bereits früher mitgetheilte Thatsache, dass auch stark glühende Flächen berusst werden. Wäre die Berussung eine Condensation, so könnte sie nur an relativ kalten Gegenständen erfolgen.

Die bis jetzt gegebenen Beweise für die Anwesenheit festen Kohlenstaubes in den Leuchtflammen sind mehr indirekter Natur; alle irgend denkbaren Zweifel würden aber alsbald gehoben sein, wenn es gelänge, die ausgeschiedenen Kohletheilchen in der Flamme selbst sichtbar zu machen. In einer leuchtenden Gas- oder Kerzenflamme, ja selbst in der stark russenden Terpentinölflamme, vermag das Auge keinerlei glühende Punkte zu erkennen; bei Anwendung der Loupe oder des Mikroskops ist das Resultat nicht besser, der raschen Bewegung und grosser Zahl der Stäubchen wegen. Auch mit Hülfe einer stroboskopischen Scheibe oder eines rotirenden Spiegels waren keine gesonderten Kohletheilchen wahrzunehmen; offenbar ist ihre Zahl sehr gross und ihr Durchmesser äusserst klein. Ebenso wenig lässt jedoch auch die Russsäule, welche einer Terpentinölflamme entsteigt, direkt über der letztern einzelne Partikelchen erkennen, während in etwas grösserer Höhe sich Russflöckchen bilden, die beim Aufsteigen noch mehr an Grösse zunehmen. Eine ganz analoge Erscheinung bildet das brennende Zink, dessen Oxyd sich erst beim Aufsteigen über der Flamme zu den bekannten Flocken zusammenballt. Die Ursache dieser Flockenbildung erklärt sich in folgender Weise. Durch die ruhende Luftschicht werden die ersten, äusserst kleinen Stäubchen in ihrer aufsteigenden Bewegung gehemmt oder abgelenkt, die nachfolgenden stossen dann mit mehr oder weniger Heftigkeit wider die ruhenden oder in anderer Richtung bewegten Stäubchen und vereinigen sich mit diesen in Folge des Druckes der grössern Massen. Um inmitten der Flamme eine ähnliche Zusammenhäufung der kleinen Stäubchen zu veranlassen, war es also nur nöthig, auch hier eine solche Stosswirkung herbeizuführen. Durch Entgegenblasen von Luft hätte eine derartige Wirkung vielleicht erreicht werden können, wenn nicht hiermit auch eine intensivere Verbrennung, resp. sogar Entleuchtung, verbunden wäre; es lag also nahe, eine leuchtende Gasflamme gegen eine zweite stossen zu lassen. Treffen die kleinen Kohlestäubchen mit entgegengesetzter Bewegungsrichtung auf einander, so müssen nothgedrungen grössere Kohleaggregate entstehen, welche auch darum noch leichter sichtbar sein werden, als sie in viel geringerer Zahl vorhanden und weit langsamer bewegt sind, wie vorher die kleinen Stäubchen. Von dieser Erwartung ausgehend, stellte der Verf. viele vergebliche Versuche an, deren Nichterfolg hauptsächlich in zu bedeutender Grösse der angewendeten Flammen bestand, deren Spitzen sich stets nach oben zu aufbogen und darum nicht direkt gegen einander gerichtet werden konnten. Augenscheinlich waren stosskräftigere Flammen nöthig. Solche erhielt der Verf. beim Ausströmen des Gases durch wagrechte, conisch gebohrte,

enge Röhren, aus welchen die Flammen fast völlig horizontal brannten. Letztere wurden nun vorsichtig gegen einander geschoben, wobei sich die Spitzen gegenseitig abplatteten. Ein ähnlicher Vorgang findet bei den bekannten Zweilochbrennern statt, indess treffen hier die Gasströme unter einem Winkel zusammen und breiten sich zur sogenannten Fischschwanzflamme aus.

Bei jenem Versuch wurde bei gehöriger Sorgfalt eine vollkommen kreisrunde Flammenscheibe von mehreren Centimeter Durchmesser und blendendem Glanze erhalten; aber bei noch etwas grösserer Annäherung der Brennerröhren und geringer Excentricität schlug die Scheibe um und verwandelte sich in einen nach unten ausgebogenen Flammenhalbmond, welcher übersäet war mit glühenden Punkten. In Folge des etwas excentrischen Stosses der beiden Flammen befanden sich die jenen Halbmond bildenden Gase in wirbelnder Bewegung, so dass die glühenden Punkte bei ihrem Aufsteigen Schraubenlinien beschreiben mussten. In solcher Weise wurden sie den beiden Hörnern des Halbmondes zugeführt und verliessen hier die Flamme als Funken. Wurden diese auf einem Porzellanteller aufgefangen, so erwiesen sie sich als lauter vereinzelte Russkörner; während die wirbelnde Flamme selbst einen grobkörnigen Russ absetzte. Die Ausführung des Experimentes ist nicht schwer, erfordert aber etwas Geduld und hinsichtlich des Einstellens der Flammen und der Regulirung der Hähne eine nur durch Ausprobiren zu erlangende Uebung. Lässt man das Leuchtgas unter höherem Druck, z. B. aus den gewöhnlichen Laboratoriumsgasometern ausströmen, so wird die Erscheinung noch glänzender, doch erheblich schwieriger ist dann die Regulirung. Schliesslich gelang es dem Verf. auch, den Kohlenstaub bei Anwendung einer einzigen Leuchtgasflamme sichtbar zu machen, indem er letztere etwas schief gegen die Wölbung einer vertical befestigten, glühenden Platinschale anstossen liess. Die reflektirte Flamme prellt seitlich gegen einen Theil der auffallenden, und es entsteht auch hier wiederum ein mit glühenden Punkten übersäeter und in Rotation begriffener Flammenkörper, welcher die Gestalt eines nach unten gewölbten Halbmondes besitzt.

Durch diese Versuche ist es mithin dem Verf. gelungen, unter Anwendung eines kleinen Kunstgriffes die Ausscheidung festen Russes innerhalb der Leuchtgasflamme selbst auch dem Auge direkt sichtbar zu machen. Die Erscheinung beweist, dass die normal leuchtenden Flammen nur dadurch von jenem Funkenheer verschieden sind, dass bei ihnen die Kohletheilchen kleiner und zahlreicher sind; denn der Versuch zeigt in den einzelnen Theilen der Flamme sämmtliche Uebergangsstadien vom Funkenheer zum continuirlichen Leuchtmantel in deutlichster Art. —

Fr. Erismann[1]) verglich die Kosten bei den verschiedenen Beleuchtungsapparaten (nach Münchener Preisen). Aus

1) Fr. Erismann, Zeitschrift für Biologie 1876 p. 315; Bayer. Industrie- und Gewerbeblatt 1876 p. 278; Dingl. Journ. CCXXV p. 587.

nachstehender Tabelle folgt, dass das Petroleum bei den angeführten Preisen das billigste Beleuchtungsmaterial ist. Doch dürfe nicht vergessen werden, dass die für den Ankauf und die tägliche Besorgung der Lampen, namentlich in grössern Lokalen, wie Schulzimmern, Fabriksälen etc. nothwendigen Auslagen die Anwendung des Petroleums etwas vertheuern. Diese Umstände und namentlich die Rücksicht auf viel geringere Feuergefährlichkeit und auf die Bequemlichkeit in der Anwendung lassen dem Leuchtgas für öffentliche Lokale den Vorzug vor dem Petroleum geben.

Nummer des Versuches.	Beleuchtungsmaterial.			Versuchsdauer.	Materialverbrauch. Gr. bz. Lit.	Lichtstärke. Normalkerzen.	Materialverbrauch in 1 Stunde bei Lichtstärke von 6 Kerzen.	Materialverbrauch in 24 Stunden bei Lichtstärke von 6 Kerzen.	Kosten der Beleuchtung in 24 Stunden bei Lichtstärke von 6 Kerzen.
				Std.	Grm.		Gr. bz. Lit.	Gr. bz. Lit.	Pf.
1	Petroleum	Spaltbrenner	I	1	36,0	10	21 Grm.	504 Grm.	22,0
2	„	Spaltbrenner	I	2	69,5	10			
3	„	Spaltbrenner	II	1	41,0	11,5			
4	„	Spaltbrenner	II	2	77,5	11,5			
5	„	Rundbrenner		$1^1/_2$	56,7	7—7,5	30,3	727	31,7
6	„	Rundbrenner		1	43,0	8,5			
7	Oellampe I			2	42,0	3,75	33,6	806	70,5
8	„ II			2	45,3	4			
9	Leuchtgas			2	280 Liter	7,5—8	105 Liter	2520 Liter	62,3
					Grm.				
10	Stearinkerze I			2	20,5	6	60,5 Gr.	1451 Grm.	9,0
11	„ II			2	20,9				

(1 Liter gereinigtes Petroleum kostet in München 34,3 Pf., Lampenöl 80 Pf.; das Pfund der angewendeten Normal-Stearinkerzen (5 auf 1 Pfund), von denen jede in der Stunde durchschnittlich 10 Grm. Stearin verzehrt, 91 Pf. und 1000 engl. Cubikfuss (28,3 Cubikmeter) Leuchtgas 7 Mark.)

Bemerkenswerth ist noch der Unterschied im Materialconsum, der sich zwischen den Petroleumlampen mit Rundbrennern und denjenigen mit Spaltbrennern zeigte. — Von M. v. Pettenkofer darauf aufmerksam gemacht, dass das zuweilen unregelmässige Brennen und Aufflackern der Flamme in Petroleumlampen dadurch beseitigt werden kann, dass man die Oeffnungen des unterhalb der Flamme befindlichen, luftzuführenden Ringes theilweise verstopft, stellt der Verf. auch einige Versuche über den Einfluss der Luftzufuhr zu der Flamme auf deren Lichtstärke

an. Hiermit zeigte sich, dass bei der zu diesen Experimenten angewendeten Petroleumlampe mit Rundbrennern die Luftzufuhr zu gross war, und dass deshalb ein sehr bedeutender Materialverbrauch ohne entsprechende Erhöhung der Lichtstärke stattfand. Erismann beschränkte die Luftzufuhr zur Flamme dadurch, dass er den den Zutritt der Luft vermittelnden Messingring in verschiedenem Maasse — bald zur Hälfte, bald zu einem Drittel, bald zu einem Viertel — mit Papier verklebte. Unter diesen verschiedenen Bedingungen wurden sodann der Materialverbrauch in der gegebenen Zeit und die Lichtstärke der Flamme controlirt. Die Resultate dieser Versuche ergeben, dass bei der Lampe, an welcher die Versuche angestellt wurden, die grösste Lichtstärke bei dem geringsten Materialconsum erzielt werden konnte, wenn die Luftzufuhr auf die Hälfte beschränkt wurde. Man erhielt in diesem Falle das nämliche Resultat, welches die grossen Petroleumlampen mit Spaltbrennern ohne jegliche Beschränkung der Luftzufuhr geben. Da durch diese so einfache Maassregel die Kosten der Beleuchtung bei der Rundbrennerlampe um ein ganzes Drittel reducirt werden konnten, so scheint es nicht unwichtig, dass von Seite der Lampenfabrikanten diesem Punkte mehr Aufmerksamkeit geschenkt werde. Die Luftzufuhr darf einerseits nicht zu gering sein, weil in diesem Falle die Flamme russt. Diese Beobachtung wurde gemacht, sowie drei Viertheile des Ringes mit Papier verklebt wurden; die Flamme selbst bekam eine gelbe Farbe und fing an zu russen, wobei sich ein übler Geruch verbreitete. Aber anderseits soll man auch nicht die Luftzufuhr zu reichlich machen, weil hierdurch eine Verschwendung von Leuchtmaterial bedingt wird. —

Mit den Brillant-Doppelbrennern von Schuster & Baer in Berlin (vergl. Seite 1052) sind an amtlicher Stelle photometrische Versuche[1]) angestellt worden, die in Bezug auf Petroleumersparniss ein sehr günstiges Resultat ergaben.

E. Ledig[2]) (in Chemnitz) berechnet die Kosten der Beleuchtung mit Leuchtgas und Petroleum wie folgt: Eine Petroleumflamme, gebrannt auf einer Lampe mit flachem Docht von 31 Millim. Breite, 2 Millim. Dicke und ca. 80 Millim. Saughöhe consumirt pro Stunde bei normal brennender Flamme 38,5 Grm. und erzeugt dabei eine Leuchtkraft von 11,5 Kerzen. Ein nicht allzu geringwerthiges Leuchtgas gibt bei einem stündlichen Consum von 142 Liter = 5 Kubikfuss engl. im 32^0 Argandbrenner eine Leuchtkraft von 15 Kerzen. Zur Messung der Lichtstärke wurde eine Wallrathkerze, deren 12 auf 1 Kilo gehen, bei einer Flammenhöhe von 44,5 Millim. = $1^3/_4''$ engl. und ein gewöhnliches Bunsen'sches Photometer mit verschiebbarem Diaphragma verwendet. Das specifische Gewicht des Petroleum betrug 0,780. Nach diesen Versuchsresultaten sind daher für Beleuchtungszwecke gleichwerthig:

1) Vergl. Dingl. Journ. CCXXIV p. 552.
2) E. Ledig, Deutsche Industriezeit. 1877 p. 83.

142 Liter Gas mit 50,2 Grm. Petroleum
oder 1000 „ = 1 Cubikmeter Gas „ 353,5 „ „
„ 2829 „ Gas „ 1000 „ „

In Geld ausgedrückt:

Wenn 1 Cubikmeter Gas 24 Pfg. kostet, so kosten:	Es kosten 50,2 Grm. Petroleum Pfg.	Wenn kosten 1 Liter Pfg.	1 Kilo Petroleum Pfg.
142 Liter Gas = 3,4 Pfg.	1,93	30	38,5
	2,57	40	51,3
	3,22	50	64,1
($^1/_1$ des Gaspreises)	3,40	52,8	67,7
Wenn 1 Cubikmeter Gas 20 Pfg. kostet, so kosten:			
142 Liter Gas = 2,84 Pfg.	2,26	35	44,8
($^1/_1$ des Gaspreises)	2,84	44,1	56,6
Wenn 1 Cubikmeter Gas 16 Pfg. kostet, so kosten:			
142 Liter Gas = 2,27 Pfg.			
($^1/_1$ des Gaspreises)	2,27	35,3	45,3

Man sieht hieraus, dass bei den gegenwärtigen verhältnismässig billigen Petroleumpreisen (durchschnittlich 45 Pfg. pro 1 Kilo) das Petroleum dem Leuchtgas allerdings eine ganz empfindliche Concurrenz bereiten kann, indem erst bei dem billigen Gaspreis von 16 Pfg. pro 1 Kubikm. die Beleuchtung mit Gas sich ebenso wohlfeil stellt wie die Petroleumbeleuchtung. Für einen Gaspreis von 24 Pfg. pro 1 Kubikm. tritt dieser Gleichgewichtszustand erst ein bei einem Petroleumpreis von 67,7 Pfg. pro 1 Kilo, für einen Preis von 20 Pfg. pro 1 Kubikm. Gas bei einem Petroleumpreis von 56,6 Pfg. pro 1 Kilo. Etwas günstiger für das Leuchtgas gestalten sich die Resultate, wenn man den bei der Beleuchtung mit Petroleum sich nöthig machenden Aufwand an Arbeit für Abwartung und Putzen der Lampen, den Bruch von Cylindern und Lampengefässen und Verluste an Brennmaterial beim Füllen der Lampen berücksichtigt. Nach Marx[1]) gibt eine Petroleumlampe mit flachem Docht von 11 Millim. Breite und einem stündlichen Consum von 15,1 Grm. eine Leuchtkraft von 3,2 Kerzen, während für Gas bei 4,5 Kubikfuss engl. stündlichem Consum 10 Kerzen Leuchtkraft angenommen sind. Hiernach stellen sich 142 Liter Gas gleichwerthig mit 52,4 Grm. Petroleum, ein mit den vorstehenden Versuchen annähernd übereinstimmendes Resultat. Die von Schenkel[2]) angegebenen Resultate betreffs des Heizwerthes von Leuchtgas und Petroleum scheinen auf Richtigkeit zu beruhen, wenigstens stimmen die Angaben für Gas mit anderweit gemachten Versuchen annähernd überein.

Ueber die Normalflamme bei photometrischen Arbeiten sind folgende Bestimmungen[3]) getroffen worden. Bei der Kontrole der

1) Journ. für Gasbeleuchtung 1863 p. 16.
2) Vergl. Deutsche Industriezeit. 1877 Nr. 5 p. 42 und d. Jahresbericht unter *Pyrometrie*.
3) Deutsche Industriezeit. 1877 p. 187.

Leuchtkraft wird die Normalflamme bekanntlich in England mit einer Spermacetikerze, in Frankreich mit der von Dumas und Regnault empfohlenen Carcellampe, in Deutschland unter Anderen mit der vom Verein der Gasfachmänner aufgestellten Paraffinkerze [1]) und mit der als sogenannter Münchener Kerze bekannten Stearinkerze hergestellt. Trotz den vielen Versuchen über diese Flammen gibt es doch eigentlich kein in der Praxis anerkanntes Zahlenverhältniss zum Vergleich der Leuchtkraft derselben unter einander, und wir sind nicht in der Lage, auf Grund eines allgemein anerkannten Verhältnisses unsere deutsche Leuchtkraft in englischen Normalkerzen oder in Pariser Carcellampen auszudrücken. Die Redaktion des Journals für Gasbeleuchtung bringt nun ein solches Verhältniss in Vorschlag, welches aus einer Anzahl in der Gasanstalt zu München auf das Sorgfältigste ausgeführter Versuche hervorgegangen ist. Die Flamme der Pariser Carcellampe verbrennt in der Stunde normal 42 Grm. gereinigtes Rüböl; die Maassverhältnisse der Lampe sind genau vorgeschrieben. Die Flamme der London Standard spermaceti candle soll 120 Grains Spermaceti per Stunde verzehren. Das Mittel aus einer grossen Reihe von Versuchen ergab für einen mittlern stündlichen Consum von 120,7 Grains eine Durchschnittsflammenhöhe von 45,25 Millim., oder für 120 Grains rund 45 Millim. Die Flamme der vom Verein der Gas- und Wasserfachmänner Deutschlands als Photometerkerze gewählten Paraffinkerze soll eine normale Höhe von 50 Millim. haben. Der Durchmesser der Kerze beträgt 20 Millim., das Gewicht von 6 Kerzen 500 Grm. Der Docht ist aus 24 baumwollenen Fäden geflochten und wiegt in trockenem Zustand 0,668 Grm. pro Meter Länge. Die Flamme der Münchener Stearinkerze verzehrt normal 10,2 bis 10,6 Grm. Stearin pro Stunde. Die Kerze soll aus einem Stearin von 76 bis 76,6 Proc. Kohlenstoff angefertigt sein. Als normale Höhe ergab sich im Durchschnitte für 10,4 Grm. Materialconsum pro Stunde 52 Millim. Folgendes ist nun das Verhältniss, welches sich bei den erwähnten Versuchen für die verschiedenen Flammen ergeben hat:

Pariser Lampe	Englische Spermacetikerze	Vereinskerze	Münchener Kerze
1,000	7,435	7,607	6,743
0,134	1,000	1,028	0,907
0,132	0,977	1,000	0,887
0,148	1,102	1,128	1,000

d. h. man erhält eine gleiche Leuchtkraft für diejenige Anzahl Flammen, welche durch die in gleicher Linie neben einander stehenden Zahlen ausgedrückt ist, z. B. 1 Pariser Normalflamme ist so hell als 7,435 englische Spermacetikerzenflammen etc. —

A. V. Harcourt [2]) empfiehlt eine neue Lichteinheit für die Photometrie. Zunächst verbreitet er sich über die Mängel der in der Photometrie jetzt gebräuchlichen Lichteinheit der Kerze, und zeigt,

1) Vergl. Jahresbericht 1872 p. 889.

2) A. V. Harcourt, Chemic. News 1877 XXXVI Nr. 928; Chem. Centralbl. 1878 p. 1; Dingl. Journ. CCXXVI p. 648.

dass die derselben anhaftenden Fehlerquellen Irrthümer bis zu 10 Proc. und mehr in der Beurtheilung der Lichtstärke veranlassen können. Er schlägt, um diesem Uebelstande abzuhelfen, eine andere Lichteinheit vor, ohne jedoch das gebräuchliche Lichtmaass, die Kerze, in Wegfall zu bringen; vielmehr soll nur statt der veränderlichen und nicht mit hinreichender Genauigkeit bestimmten Lichtstärke einer gewöhnlichen Kerze eine Flamme in Anwendung gebracht werden, welche, indem sie durch die Verbrennung einer bestimmten Menge reiner und genau qualificirter Substanz erzeugt wird, eine immer gleiche Lichteinheit besitzt. Das Material, welches er hierzu in Vorschlag bringt, ist Pentan C_5H_{12}, erhalten durch fraktionirte Destillation von pennsylvanischem Petroleum. Die bei 50° C. übergehende Fraktion besteht nämlich, wie der Verf. durch die Analyse und Dampfdichtebestimmungen darthut, aus fast reinem Pentan. Man mischt eine bestimmte Quantität hiervon mit einem gemessenen Quantum Luft, in welchem die flüchtige Flüssigkeit rasch und vollständig verdampft, und lässt dieses Gemenge aus einem Brenner von bestimmter Weite unter bestimmten Druck- und Temperaturverhältnissen ausströmen, so dass innerhalb einer gewissen Zeit ein bestimmtes Gasvolum verbrennt und dadurch eine völlig ruhige Flamme von bestimmter Höhe entsteht. Die Luft wird in einem durch Wasser abgesperrten Gasometer abgemessen und das Pentan als Flüssigkeit durch eine mit Hahn versehene Trichtervorrichtung hineingebracht. Der Verf. zeigt, dass die Fehler, welche durch die geringe Absorptionsfähigkeit des Wassers für Pentan veranlasst werden, zu vernachlässigen sind. Folgendes sind die Zahlenwerthe, durch welche die neue Lichteinheit bestimmt ist. 600 Volumen Luft werden mit dem Dampfe von 1 Volum flüssigen Pentans (entsprechend 210 Vol. Dampf bei 15,6°) gesättigt; der Durchmesser des Brenners ist $^1/_4$ Zoll engl. (6,34 Millim.) die Temperatur 60° F. (15,6° C.), der Druck 30 Zoll engl. (762,1 Millim.); der Consum beträgt per Stunde $^1/_2$ Kubikfuss (14,1577 Liter) des Gemenges. Die dadurch erzeugte Lichtintensität entspricht der in England durch Parlamentsakte festgestellten, d. h. der Flamme einer Walrathkerze (6 aufs Pfund), welche 120 Grains per Stunde verzehrt. —

Ueber das Selen-Photometer von W. Siemens, welches früher[1]) schon erwähnt wurde, theilt Frischen[2]) (Dirigent der Siemens & Halske'schen Fabrik in Berlin) Folgendes mit. Der Vorsteher Mai der Kabelstation in Valentia entdeckte die merkwürdige Eigenschaft der Lichtempfindlichkeit des Selens, welches zu einem Widerstandsetalon, seines grossen Leitungswiderstandes wegen, verwendet worden war. Lieutenant Sale, Professor Adams und W. Siemens haben die Sache näher untersucht. Selen ist, wenn es geschmolzen und schnell abgekühlt wird, ein glasähnlicher Körper, welcher in dünnen Schichten Licht mit rother Farbe durchscheinen lässt. Es ist in diesem

1) Jahresbericht 1875 p. 1105; 1876 p. 1158.
2) Frischen, Journ. f. Gasbeleuchtung 1877 p. 171; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 356.

Zustande ein vollkommener Isolator für den elektrischen Strom. Erwärmt man dieses amorphe Selen über 100° C., so erweicht es, gibt viel latente Wärme ab, wird auch in den dünnsten Schichten vollständig krystallinisch und leitet jetzt die Elektricität in ziemlich geringem Maasse. Es hat dabei die Eigenschaft, die Elektricität wie Flüssigkeiten zu leiten, d. h. die Leitungsfähigkeit nimmt mit der Temperatur zu. In diesem Zustande ist das Selen lichtempfindlich, denn seine Leitungsfähigkeit wird durch Beleuchtung vergrössert, wenn auch nur im geringen Maasse. Diese Wirkung wird durch alle Lichtfarben ausgeübt, doch nimmt die Wirkung des farbigen Lichtes der prismatischen Farben von Violet bis zum Roth fortlaufend zu. Die unsichtbaren chemisch wirkenden Strahlen und die auf der andern Seite des Spektrums liegenden dunklen Wärmestrahlen geben keine direkte Lichtwirkung. In dieser Hinsicht verhält sich das Selen also ähnlich wie die Netzhaut des Auges. W. Siemens gelang es durch eine mehrstündige Erhitzung des amorphen Selens, bei einer Temperatur von 210° C. einen neuen Zustand des Selens herzustellen, welcher die Eigenschaft der metallischen Leitung besitzt, deren Widerstand mit der steigenden Wärme abnimmt. Diese Selenmodifikation hat eine viel grössere Leitungsfähigkeit und entsprechend grössere Lichtempfindlichkeit und ist die letztere auch im hohen Grade constant. Es gelang Siemens auch aus diesem Selen lichtempfindliche Präparate herzustellen, welche auch die schwächsten Lichtdifferenzen noch mit Sicherheit anzeigen und fand derselbe ferner, dass die Zunahme der Leitungsfähigkeit dieser Selen-Präparate sich annähernd wie die Quadratwurzel aus den Lichtstärken verhält. Siemens' Absicht ging nun dahin, hierauf ein Photometer zu begründen, welches die Lichtstärken direkt angeben sollte und sie nicht, wie alle bekannten Photometer, mit einander vergleicht. Dieser Versuch schlug aber fehl, da die Lichtempfindlichkeit des Selens zu wenig konstant ist. Dagegen bietet das Selen ein ausgezeichnetes Mittel die Gleichheit zweier Lichteffekte zu konstatiren, resp. sie herbeizuführen und die Lichtvergleichungsversuche somit unabhängig vom Auge des Beobachters zu machen. Bei einem solchen Selen-Photometer ist das lichtempfindliche Selenplättchen am Boden eines offenen Rohres angebracht, welches drehbar den zu vergleichenden Lichtquellen zugewendet werden kann. Aus einer kleinen galvanischen Batterie wird durch das Selen und durch ein empfindliches Galvanometer ein elektrischer Strom geschickt, der die Nadel ablenkt. Wenn man nun das Rohr öffnet und dasselbe auf ein Licht richtet, so vergrössert sich die Ablenkung des Galvanometers. Schliesst man das Rohr, so geht die Ablenkung langsam auf den alten Standpunkt zurück. Man dreht nun das Rohr auf die zu messende Lichtquelle, wartet ab, bis die Ablenkung ein Maximum geworden ist und richtet dann das Rohr wieder auf die Normalkerze, die man so lange auf der Entfernungsscala verschiebt, bis die frühere Nadelablenkung vorhanden ist. Wenn man nun einige Male die Wirkung der Lichtquellen wechselt und die Entfernung der Normalkerze so einstellt,

dass keine bleibende Differenz der Nadelablenkung bei beiden Beleuchtungen mehr vorhanden ist, so stehen die Lichtstärken im umgekehrten Verhältniss des Quadrates der Entfernungen vom Selenplättchen. Die Genauigkeit dieser Messungsmethode lässt sich durch Vergrösserung des Selen-Präparates und Vergrösserung der Empfindlichkeit des Galvanometers fast beliebig erhöhen und ist gänzlich unabhängig von der bei allen bekannten Photometern so störenden verschiedenen Begabung des Auges, Lichtdifferenzen zu erkennen. In gewisser Hinsicht ist das Selen-Photometer auch unabhängig von der Lichtfarbe. Verschiedenfarbiges Licht lässt sich mit den gewöhnlichen Photometern eigentlich gar nicht vergleichen und verschiedene Beobachter werden eben soviel verschiedene Resultate erhalten. Das Selen-Photometer gibt in dieser Beziehung aber stets einen bestimmten Vergleichswerth an. Eine andere Frage ist es allerdings, ob diese Angabe auch völlig dem entspricht, was die praktische Photometrie angeben soll; wir brauchen das Licht, um Gegenstände in Form und Farbe zu erkennen, und sollte daher ein ganz normales Photometer diesen Lichtwerth, nicht das grössere oder geringere Gefühl der Helligkeit angeben. Das Selen wird aber durch rothes Licht stärker beeinflusst, wie z. B. durch blaues. Ob man aber bei blauem oder rothem Licht, wenn solches z. B. auf das Selen-Photometer eine gleiche Lichtstärke ausübt, besser oder schlechter erkennen kann, ist noch unentschieden und muss erst durch Versuche festgestellt werden. Dieselben haben bereits begonnen und hat sich dabei allerdings schon herausgestellt, dass bei Vergleichung des weissen elektrischen Lichtes mit dem gelblichen Kerzenlicht, das Selen-Photometer die Leuchtkraft des elektrischen Lichtes viel geringer angibt, wie andere photometrische Methoden. Möglich ist also, dass man bei Vergleichung verschieden gefärbten Lichtes mittelst des Selen-Photometers die Angaben desselben mit einem Coefficienten zu multipliciren hat, der für die verschiedenen Farben des Spektrums zu ermitteln ist. Jedenfalls gibt aber das Selen-Photometer bestimmte Angaben für die Vergleichung verschiedenfarbigen Lichtes und bildet dies den wichtigsten Vorzug des Selen-Photometers vor allen übrigen. —

β) Brennstoffe, Heizanlagen und Zündrequisiten.

Steinkohlen und Koks.

P. Schweitzer[1]) (in Jefferson City, Missouri) untersuchte eine Reihe von Missourikohlen und gründete darauf eine Methode zur wahren Zusammensetzung der Kohle zu gelangen. Britton[2]) bringt

1) Contributions from the Laboratory of the State University, Jefferson City 1875.

2) Britton, Engin. and Min. Journ. 1876 Vol. XXII Nr. 7; Berg- und hüttenm. Zeit. 1877 Nr. 8 p. 67.

nachstehende Mittheilungen über den Wassergehalt der Steinkohle. Bei Untersuchung einer grossen Anzahl verschiedener Kohlensorten hinsichtlich ihres Wasserverlustes im Wasserbade und bei verschiedenen Temperaturen im Luftbade etc. haben sich als Resultate ergeben: 1) Dass das Wasser in den verschiedenen Kohlensorten in zwei verschiedenen Zuständen vorkommt, nämlich chemisch gebunden und nicht chemisch gebunden, dass aber in diesen verschiedenen Zuständen sich keine feststehenden Verhältnisse kundgeben. 2) Dass einige Kohlen ohne Rücksicht auf die Klasse, welcher sie angehören, durch Aufnahme von Sauerstoff an Gewicht zunehmen, wenn sie im feingepulverten Zustande der freien Luft ausgesetzt werden, — und andere Kohlen dies nicht thun; während sie gleichzeitig an Gewicht durch den Verlust des Wasser und Kohlenwasserstoffgases bei den verschiedenen Temperaturen zwischen der des siedenden Wassers bis zu der, die für eine zersetzende Destillation hinreichend ist, abnehmen. 3) Dass alle Kohlen, wenn sie durch Hitze irgend eines Theiles ihres normalen Wassergehaltes beraubt worden sind, sofort wieder beginnen, diesen Verlust zu ersetzen, insofern sie mit der freien Luft bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung kommen. Es folgt daraus, dass ein richtiges Wägen des Materials nicht stattfinden kann, wenn es nicht in einer Umhüllung geschieht. 4) Dass durch die Methode der Wassergehalts-Bestimmung durch Bestimmung des Verlustes, welchen die Kohle durchs Trocknen erleidet bei 100° C. während der Dauer einer Stunde oder auch längere Zeit bei irgend einer anderen Temperatur, zweifelhafte Resultate erlangt werden, es möge Schwefelsäure dabei angewendet werden oder nicht.

Aitken[1]) sucht den Koksofen dadurch zu verbessern, dass er an verschiedenen Stellen des Ofengewölbes Düsen einlegt, durch welche kalter oder warmer Wind in den Ofen geblasen wird. Es soll dadurch die Brennzeit um 18 Stunden abgekürzt und das Ausbringen um 20 bis 25 Proc. erhöht werden. Ein in neuerer Zeit von v. Bauer[2]) eingeführtes Koksofensystem ist eine Verbesserung des Appolt'schen[3]), welches letztere eine leichte Zerstörung der Kammerwände zulässt. v. Bauer hat das Appolt'sche System mit einer möglichst vollkommenen Gasverbrennung und Gasführung versehen zur Erzeugung constant guten Koks und Schonung des Gemäuers. Die Verbrennungskammer zwischen zwei Kokskammern wurde durch eine Zunge getheilt, in Folge dessen die Gase, welche bei Appolt nur durch die immer unzuverlässige Registerstellung gehindert werden, nunmehr auf dem kürzesten Wege dem Schornstein zuströmen, sich zunächst oben sammeln, nach abwärts zu den untern Zellen ziehen, dann wieder aufwärts zum Fuchskanal steigen und dann in die Esse gelangen. Dabei fallen die untern Füchse und Registerkanäle ganz fort und die Zungen tragen

1) Aitken, Dingl. Journ. CCXXIV p. 400.
2) v. Bauer, Kärnthn. Zeitschrift 1877 Nr. 11 und 12 p. 200; Berg- und hüttenm. Zeit. 1877 Nr. 29 p. 251.
3) Vergl. Jahresbericht 1856 p. 433.

sehr zur grössern Haltbarkeit der durch sie abgesteiften Kammerwände bei.

Alberts[1]) bestimmte den Phosphorgehalt der Koks. Dieselben enthalten 0,0025—0,05 Proc. Phosphor. Da auf 100 Bessemerroheisen durchschnittlich 150 Koks gehen und bei 0,05 Proc. Phosphor darin das Eisen 0,075 Proc. Phosphor aufnimmt, so beträgt diese Menge $^3/_4$ des Maximalgehaltes an Phosphor, den Bessemerroheisen enthalten darf (0,1 Proc. als Maximum). Rechnet man hierzu den Phosphor, der durch die Spathe ins Eisen kommt, so wird man beinahe schon den Maximalgehalt erreichen. Es darf deshalb der Phosphorgehalt der Koks nicht übersehen werden und muss eine Auswahl derselben für den Bessemerprocess stattfinden. A. Patera[2]) hat den Phosphorgehalt von Koks aus Mährisch-Ostrau zu 0,052 und 0,024 Proc. bestimmt. Bei der Vergleichung dieses Phosphorgehaltes mit dem von Holzkohlen ist zu berücksichtigen, dass derselbe je nach dem Standort der Bäume verschieden sein muss. Chevandier[3]) fand bei 524 Aschenanalysen den mittleren Aschengehalt des Buchenholzes zu 1,06 Proc., des Kiefernholzes zu 1,04, des Fichtenholzes zu 1,02 Proc. Patera nimmt den Aschengehalt des Holzes zu 1 Proc., das Ausbringen der Kohle aus den verschiedenen Hölzern zu 20 Proc. an. Der Phosphorgehalt der Buchenholzasche ist im Mittel 2,97 Proc., der Tannen- und Fichtenholzasche 2,15 Proc., der Föhrenasche 3,21 und der Kieferholzasche 1,99 Proc. Der Phosphorgehalt beträgt demnach für 100 Theile Kohle:

Buchenholzkohle	0,1485
Tannen- und Fichtenholzkohle .	0,1078
Föhrenkohle	0,1605
Kiefernkohle	0,0995
Ostrauer Koks	0,024 bis 0,052

Dem Eisen kann demnach unter Umständen durch Holzkohle mehr Phosphor zugeführt werden als durch Koks. —

Lagerverlust von Kohle. Eine Frage, welche die Kohlenindustrie lebhaft interessirt, wurde vor einiger Zeit[4]) bei einem böhmischen Gerichte verhandelt. Es sollte entschieden werden, ob ein Abgang für Kohlen, die mit der Eisenbahn befördert werden, als zulässig erscheint. Die Eisenbahnverwaltung behauptet, dass die Kohle unter der Einwirkung der Luft und durch verschiedene andere Zufälle Gewichtsausfälle erleidet, und dass daher ein Manko von 2 Proc. begründet sei, während die Kohlenhändler behaupten, dass jeder Verlust am Gewichte der schlechten Beschaffenheit der Transportmittel zuzuschreiben sei. Es wurde constatirt, dass die Kohlen während des Transportes durch die Einwirkung der Luft verlieren. Je nachdem die Kohle mehr oder weniger zerbröckelt und in grossen oder kleinen Stücken befördert wird, und längere

1) Alberts, Grothe's polyt. Zeitschrift 1877 Nr. 32; Berg- und hüttenm. Zeit. 1877 Nr. 37 p. 324.

2) A. Patera, Wochenschrift des österreich. Ingenieur- u. Architektenvereins 1877 p. 158; Dingl. Journ. CCXXV p. 403.

3) Compt. rend. 1847 XXIV p. 269.

4) Zeitschrift für die ges. Thonwaarenindustrie 1877 p. 299; Polyt. Notizbl. 1877 p. 298; Chem. Centralbl. 1878 p. 31.

oder kürzere Zeit auf dem Transporte sich befindet, entsteht bei den bestconstruirten Waggons ein Manko durch die atmosphärischen Einflüsse. Fachmänner haben constatirt, dass das von den Bahnverwaltungen bestimmte Kohlenmanko pr. 2 Proc. nicht überschwänglich sei. Das Gericht hat somit mittelst Erkenntnisses den Ansprüchen der Bahnverwaltung die rechtliche Bekräftigung verliehen. Ob in dieser, dem „Phönix" entnommenen Notiz Braunkohlen oder Steinkohlen gemeint sind — erstere erleiden einen grösseren Lagerverlust als letztere — wissen wir nicht, jedenfalls erscheint es geboten, der nicht unwichtigen Frage künftig näher zu treten und damit auch dem zweiten Verluste, dem an Heizkraft, Aufmerksamkeit zu schenken. Ueber den Umfang dieser Verluste sind die Ansichten noch sehr schwankend; Grundmann[1]) will bei einer Kohle nach neunmonatlichem Lagern im Freien einen Gewichtsverlust von 58 Proc. gefunden haben, eine Zahl, die denn doch sehr in Zweifel gezogen werden muss und die keinesfalls das Resultat einer wissenschaftlichen Beobachtung sein kann. Dass dieser Verlust an Heizwerth und Gewicht thatsächlich eintritt, ist nicht zu bezweifeln, derselbe hält sich aber in weit engeren Grenzen, als die Angabe Grundmann's vermuthen lässt, was neuere Untersuchungen, wie die folgende eine, genügend beweisen; die beobachteten Steinkohlen waren mit Ausnahme einer englischen aus westdeutschen Revieren und wurden einer zwölfmonatlichen Lagerung im Freien ausgesetzt, nach welcher Zeit durchweg ein eingetretener Verlust an Gewicht, Heizwerth und am Ausbringen von Koks in folgenden Verhältnissen constatirt werden konnte: 1) Englische Peases-West-Kokskohlen erlitten keine Einbusse an Gewicht und Heizeffekt; 2) Kohle des v. d. Heydt'schen Schachtes bei Ibbenbüren verloren 1,4 Proc. an Gewicht, 6 Proc. an Heizeffekt und 4,6 Proc. am Ausbringen von Koks; 3) Kohlen der Zeche Carl bei Dortmund erlitten keinen Gewichtsverlust, aber 2,6 Proc. Einbusse am Heizwerthe und 2,1 Proc. am Ausbringen von Koks; 4) Kohlen der Zeche Hibernia bei Gelsenkirchen erlitten 0,4 Proc. Verlust am Gewichte, 0,6 Proc. am Heizwerthe und 2,1 Proc. am Ausbringen von Koks; 5) Kohlen der Zeche Constantin bei Bochum erlitten 0,4 Proc. Gewichtsverlust, 0,4 Proc. Einbusse am Heizwerthe, 0,0 Proc. am Ausbringen von Koks; 6) Kokskohlen von Borgloh bei Osnabrück erlitten 2 Proc. Gewichts- und 6 Proc. Heizwerthverlust und 0,5 Proc. Einbusse am Ausbringen von Koks.

Literatur.

1) A. Schondorff, Untersuchung der ausziehenden Wetterströme in den Steinkohlen-Bergwerken des Saarbeckens, 1876.

2) Ueber Steinkohlenasche, hinsichtlich deren Bestimmung und der sich hierbei ergebenden Differenzen. Mittheilung an Producenten und Consumenten von Steinkohle von F. Muck. Verlag von Ad. Stumpf in Bochum.

In neuerer Zeit werden in Westfalen nicht selten Abschlüsse von Kohlenverkäufen auf einen Minimalgehalt an Asche basirt, der bei geringen Ueberschreitungen oft zu unangenehmen Differenzen führt. Der um die Technik der Steinkohle hochverdiente Verf. hat nun in obiger Schrift den Weg gezeigt, der zur genauen Ermittelung der Menge der Asche führt, so wie den Ursachen bei der Bestimmung des Aschenquantums nachgeforscht. Bei Ausführung der Aschenbestimmung ist besonders Nachstehendes zu berücksichtigen. Man nehme eine möglichst richtige und gleichmässige Durchschnittsprobe, welche Operation mit der Grösse des Haufwerks immer schwieriger wird, so dass eine

1) Vergl. Jahresbericht 1868 p. 797; 1869 p. 792; 1870 p. 758.

völlig richtige Aschenermittelung in einem grossen Hauptwerk überhaupt Chimäre ist. Je grössere Probemengen genommen werden, um so genauer wird das Resultat. Die möglichst feingepulverte Kohle muss anfangs längere Zeit gelinde erhitzt werden, um Verlust durch Verspritzen oder Koksbildung zu vermeiden, wobei es für den Erfolg einerlei ist, ob man Porcellan- oder Platingefässe, hohe oder flache, ob Spiritus- oder Gaslampe oder Muffel gebraucht, nur muss bei Anwendung von Platingefässen die Vorsicht beobachtet werden, dass man berusste oder berusst gewesene Stellen nicht abwischt, ohne das Gewicht des Gefässes nach der Wägung mit der Asche genau zu controliren, weil an den Stellen, wo sich durch Dissociation von Kohlenwasserstoffen Kohlenstoff (Russ) abgeschieden hat, ähnlich wie beim Palladium, eine Disgregation des Platins unter Abscheidung eines leicht abzureibenden, aus schwarzgrauem feinpulverigen Platin bestehenden Beschlages eintritt. Sehr wichtig ist zur Vermeidung von Differenzen die vollständige Verbrennung der organischen Substanz. Zur Erkennung, ob noch graufärbende kohlige Theile in der Asche sind, befeuchtet man dieselbe mit Alkohol und rührt mit einer Nadel um, wobei sich kohlige Partikeln zu erkennen geben. Der Alkohol wird dann abgebrannt und durch weiteres Glühen bei Luftzutritt die kohlige Substanz zerstört. Ein Trocknen der Kohlen bei 100° ist nicht erforderlich, indem lufttrockene Kohle meist unter 1 Proc., selten über 2 Proc. Feuchtigkeit enthält. Die chemischen Vorgänge bei der Einäscherung der Steinkohle können nur in besonderen und seltenen Fällen zur Erklärung grösserer Differenzen bei Aschenbestimmungen in Anspruch genommen werden, nämlich

a) wenn eine Kohle sehr viel Schwefel und zugleich sehr wenig Kalk enthält, weil dann veränderliche Mengen von Schwefel verflüchtigt werden, während viel Kalk den Schwefel mehr oder weniger als schweflige Säure und Schwefelsäure zurückhält;

b) bei einer feingepulverten und gut gemischten Durchschnittsprobe stimmen, wenn sorgsam gearbeitet wird, die Aschenresultate bis auf 0,1—0,2 Proc. überein; grössere Differenzen liegen in fehlerhafter Bestimmung oder Ungleichartigkeit, resp. Verschiedenartigkeit der Proben, wenn nicht der unter a bezeichnete Fall vorliegt;

c) die Vereinbarung eines bestimmten Trockenheitsgrades ist bei Lieferungsverträgen nur erforderlich, wenn die Grenzen sehr eng gezogen sind oder gar kein Spielraum gelassen ist oder jedes Zehntel Aschenprocent auf und ab bestimmend auf den Preis wirkt. Bei einem Aschengehalt von etwa 5 Proc. in der trockenen Kohle erniedrigt sich derselbe nur um 0,1—0,26 Proc., wenn dieselbe Kohle 2—5 Proc. Feuchtigkeit enthält. —

3) C. Dorn, Der Liasschiefer und seine Bedeutung als Brennmaterial für Cementfabriken, für Mineralölgewinnung, Salinen, Landwirthschaft und andere Gewerbe. Mit 1 Steindrucktafel. Tübingen 1877, Fr. Fues.

In der sehr beachtenswerthen Schrift unseres verehrten Tübinger Collegen, der seit Jahren schon (vergl. Jahresbericht 1874 p. 1035) die Wichtigkeit der schwäbischen bituminösen Schiefer betont, gibt der Verf. eine Schilderung der geognostischen Stellung des Liasschiefers, seine Entstehung als Niederschlag eines tiefen Sargassomeeres, seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften und der Möglichkeit der Wiedererweckung der württembergischen Gagat- oder Jetindustrie. Er beschreibt ferner die Anwendung des Liasschiefers als Brennmaterial, die Verwerthung der Rückstände als Cement, die Mineralölgewinnung aus diesen Schiefern und die Beziehungen des Liasschiefers als Brennmaterial zu dem württembergischen Salzgewerbe. Von besonderer Wichtigkeit ist die genaue und durch Abbildungen versinnlichte Beschreibung der von dem Verf. construirten Heizapparate und die Schilderung der Vorzüge des Liasschiefers als Brennstoff. *W.*

Braunkohlen.

Frühling und Schulz[1]) bestimmten die Zusammensetzung von Schöninger Braunkohlen im Braunschweig'schen. Die Kohlen enthalten im wasserfreien Zustande, bei 110° getrocknet:

	Trendelbusch	Prinz Wilhelm	Treue
Kohlenstoff . .	60,97	63,16	64,31
Wasserstoff . .	4,92	5,16	5,63
Sauerstoff . . .	24,54	24,51	21,23
Asche	9,57	7,17	8,83

Die erstere Kohle ist eine namentlich für Treppenroste gut geeignete Kesselkohle; die beiden letzteren Stückkohlen zeichnen sich durch grosse Heizkraft aus und gehören zu den besten norddeutschen Kohlen. Villot[2]) analysirte spanische Lignite aus der Provinz Teruel. A. Hilger[3]) (in Erlangen) lieferte Beiträge zur Kenntniss der Braunkohlen des Bauerberges bei Bischofsheim v. d. Rhön.

Versuche, welche den Zweck hatten, die Heizkraft von böhmischen (Britannia-Stückkohlen) und Habichtswalder Braunkohlen (mittlerer Güte aus dem Schlüsselstolln) in gewöhnlichen Feuerungsanlagen festzustellen, gaben nach Gerland[4]) folgendes Resultat. Die Kohlen wurden in lufttrockenem Zustande in Nuss- bis zwei Faust grossen Stücken verwendet, ihr Heizeffekt durch die Menge des von einem bestimmten Gewichte verdampften Wassers, genauer der Anzahl Wärmeeinheiten, die ein über der verbrennenden Kohlenmenge befindlicher Wasserkessel aufnahm, bestimmt. Mit jeder Sorte wurden zwei Versuche angestellt; bei dem einen verbrannten sie in einem chemischen Ofen von 35,5 Centim. Höhe, bei dem andern in einem niedrigen eisernen Ofen, bei welchem die Verbrennungsgase durch zwei senkrecht, dann horizontal verlaufende Blechrohre abziehen, während der Kessel auf dem horizontalen Theil dieser Rohre stand. Die Entzündung geschah mittels Hobelspänen und Schmiedekohlen, deren Heizeffekt in derselben Weise durch Vorversuche bestimmt war. Das Gewicht einer Beschickung wurde so gross wie möglich genommen. Beide Versuchsarten gaben, wie nachstehende Tabelle

1) Frühling und Schulz, Berggeist 1877 Nr. 75; Berg- und hüttenm. Zeit. 1877 Nr. 41 p. 359.
2) Villot, Annal. des Mines 1877 XI p. 339; Dingl. Journ. CCXXVI p. 643.
3) A. Hilger, Annal. der Chemie CLXXXV p. 211.
4) Gerland, Wochenschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1877 p. 276; Dingl. Journ. CCXXVI p. 432.

zeigt, ein merklich gleiches Verhältniss des Heizwerthes beider Kohlen.

Ofen.	Böhmische Kohlen.				Habichtswalder Kohlen.				Verhältniss der Heizkraft der Habichtswalder zu der böhmischen Kohle.
	Menge der verbrannten Kohle.	Menge des Wassers im Kessel.	Wassermenge von 0°, das 1 Kilo Kohle in Dampf von 100° verwandelt hätte.	Aschengehalt.	Menge der verbrannten Kohle.	Menge des Wassers im Kessel.	Wassermenge von 0°, das 1 Kilo Kohle in Dampf von 100° verwandelt hätte.	Aschengehalt.	
	Kilo	Kilo		Proc.	Kilo	Kilo		Proc.	
Chemischer	1,9015	4,2778	1,093	3,5	3,1513	3,500	0,821	3,8	0,75
2 Ofenröhren	5,6151	4,4440	0,071	—	5,7665	4,8655	0,054	—	0,76

Bischof[1]) stellte Versuche an über das Wasser der Braunkohlen. So verschieden die Braunkohlen auch zusammengesetzt sind, so stimmen sie doch mit wenig Ausnahmen (Glanzkohle vom Meissner, durch vulkanische Einflüsse verändert) darin überein, dass sie einen hohen Wassergehalt besitzen, welcher bei frisch geförderten Kohlen durchschnittlich 50 Proc., bei lufttrocknen 22 Proc. beträgt. Dieses Wasser, wäre es ein indifferenter Bestandtheil, müsste stets gleiche physikalische Eigenschaften, namentlich immer gleiches spec. Gew. = 1,000 haben. Dieses ist jedoch nicht der Fall. Es zeigt nur das Wasser welches aus grubenfeuchten Kohlen bei gewöhnlicher Temperatur fortgeht, die normale Dichte, dagegen das hartnäckig von den Kohlen festgehaltene eine grössere. Dieses Wasser absorbirt bei der Verbrennung der Kohlen zwar Wärme, die Heizer halten aber absichtlich die Kohlen feucht, indem das an sich keine Heizkraft habende Wasser als Vermittler auftritt, die Heizkraft der Kohlen auf mechanischem und chemischem Wege zu erhöhen. Und zwar hält sich immer feuchte Kohle besser auf dem Rost, ohne durchzufallen, dann trägt das Wasser zur Vergasung des überschüssigen Kohlenstoffs bei, welcher sonst statt brennbare Gase Glühfeuer geben würde. Zweckmässig wird der Feuerraum mit einem Chamottegewölbe umspannt, dessen glühende Wandungen die Zersetzung der Kohle befördern. Die im Merseburger Bezirke (Prov. Sachsen) im mittlern Tertiär (Miocen) vorkommenden Braunkohlen haben die nachstehende Zusammensetzung und geben die beigefügten Destillationsprodukte:

1) Bischof, Zeitschrift für die Paraffin-, Mineralöl- und Braunkohlen-Industrie 1876 Nr. 2 p. 11.

	Zusammensetzung. H	C	O	Asche	Destillationsprodukte. Gase	Kohle	Asche
Weisse Kohle (Schwelkohle, Pyropissit)	10,5	66,4	13,3	9,8	86,9	3,3	9,8
Hellbraune Gerstewitzer Kohle	6	66	16	12	65,6	22,4	12,0
Gute braune Feuerkohle	5,5	59	24	11,5	62,7	25,8	11,5
Weniger gute schwarze Feuerkohle	4	46	32	18	52,3	29,7	18,0

Mit abnehmendem Wasserstoff nehmen die Kohlenwasserstoffe (condensirbare Theerbildner) ab, Grubengas und Kohlenoxydgas zu; bei rapid gesteigerter Hitze nimmt bei fallender Koksausbeute die Gasmenge zu. Während im Allgemeinen, wenn man sich die Bestandtheile der Kohlen miteinander vereinigt denkt, ein Ueberschuss von Kohlenstoff bleibt, so macht hiervon die weisse Schwelkohle (Pyropissit)[1]) eine Ausnahme, wenn man dieselbe überhaupt noch zu den Braunkohlen, d. h. zu pflanzlichen vermoderten Stoffen rechnen und sie nicht, ähnlich wie man von Petroleum annimmt, zum Theil als animalische Reste ben trachten will, wozu man durch die noch heute den Binnenwässern, der Geburtsstätte der Kohlen, häufig zufallenden Schwärme von Ephemere- oder andern Netzflüglern verleitet werden kann.

O. Gmelin[2]) verbreitet sich über Veredlung der Braunkohle und Verwerthung ihrer Abfälle, F. Matthey[3]) über die Verwendung des Braunkohlenkoks zur Herstellung von schwarzer Farbe.

Petroleum als Heizmaterial.

Urquhart[4]) versuchte auf russischen Eisenbahnen rohes Petroleum als Brennstoff für Lokomotiven. Der zum Verbrennen dienende Apparat ist in unserer Quelle beschrieben und durch Abbildungen erläutert. Von G. R. Brayton's Petroleummotor[5]) liegt in Uhland's Maschinen-Construkteur[6]) die Beschreibung einer verbesserten Construktion vor.

An die im vorigen Jahre[7]) beschriebenen Petroleumkochapparate schliesst sich ein Mineralölkochapparat[8]) von der *Whitney and Hall Manufacturing Company* (1123 *Chestnut street*) in Philadelphia an, welcher für die Heizung mit schwereren Petroleum-

1) Siehe Seite 1038.
2) O. Gmelin, Oesterreich. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen 1877 p. 451; Chem. Centralbl. 1877 p. 825.
3) F. Matthey, Deutsche Industriezeit. 1877 p. 204.
4) Urquhart, Engineering 1877 Jan. p. 9; Dingl. Journ. CCXXV p. 131.
5) Jahresbericht 1876 p. 1177.
6) Uhland's Maschinen-Construkteur 1877 Nr. 15 p. 299.
7) Jahresbericht 1876 p. 1179.
8) Polytechnic Review 1877 June p. 232; Dingl. Journ. CCXXV p. 143.

arten (Mineralöl, Solaröl) eingerichtet ist und vorzügliche Resultate geliefert haben soll. Wir verweisen auf die durch Abbildungen verdeutlichte Beschreibung. —

Schenkel[1]) berechnete die Kosten der Heizung mit Leuchtgas und mit Petroleum.

1 Liter Wasser wird von 10° bis auf 100° C. erhitzt in 18—20 Minuten

durch 31 Liter Gas mit dreistrahligem Bunsen'schen Brenner	oder	durch 20 Grm. Petroleum mit Flachdochtbrenner von 68 Millim. Breite

Es sind also für Heizung gleichwerthig:

	31 Liter Gas mit	20 Grm. Petroleum
oder	1000 „ „ „	646 „ „
oder	1580 „ „ „	1000 „ „

In Geld ausgedrückt:

Wenn 1 Cubikmeter Gas 24 Pf. kostet so kosten 31 Liter Gas = 0,74 Pf.	Es kosten 20 Grm. Petroleum Pf.	Wenn kostet 1 Liter Petroleum Pf.
($^1/_1$ des Gaspreises)	0,76	30
	1,02	40
	1,27	50
(das Doppelte des Gaspreises)	1,53	60
	1,76	70
	2,04	80
(das Dreifache des Gaspreises)	2,30	90
Wenn 1 Cubikmeter Gas 20 Pf. kostet so kosten 31 Liter Gas = 0,62 Pf.		
(gleicher Gaspreis)	0,63	25
(doppelter Gaspreis)	1,27	50
(dreifacher Gaspreis)	1,90	75
Wenn 1 Cubikmeter Gas 16 Pf. kostet so kosten 31 Liter Gas = 0,5 Pf.		
(gleicher Gaspreis)	0,51	20
(doppelter Gaspreis)	1,02	40
(dreifacher Gaspreis)	1,53	60
(vierfacher Gaspreis)	2,04	80

Hiernach ist die Heizung mit Petroleum schon bei mittleren Petroleumpreisen doppelt bis dreifach so theuer als die Gasheizung. Beiläufig sei bemerkt, dass zum Erhitzen von 1 Liter Wasser von 10° C. auf 100° C. 20 Grm. Spiritus von 84 Proc. nöthig sind.

Pyrometrie.

Kollmann[2]) bringt folgende auf Pyrometrie sich beziehende Notiz. Durch eine Mittheilung von v. Tunner ist es zuerst bekannt geworden, dass man auf einem russischen Schienenwalzwerk eine einfache

1) Schenkel, Deutsche Industriezeit. 1877 p. 42.

2) Kollmann, Berg- und hüttenm. Zeit. 1877 Nr. 51 p. 437; Dingl. Journ. CCXXVII p. 314; Chem. Centralbl. 1878 p. 72; Deutsche Industriezeit. 1878 p. 6.

photometrische Methode benutzt, um die Eisenbahnschienen stets auf ganz genau gleiche Längen zu schneiden. Das Verfahren wird bis jetzt in Deutschland nur in ganz vereinzelten Fällen benutzt, und es ist deshalb wichtig, diese überaus einfache Methode hier nochmals anzugeben. Man beobachtet die glühenden Schienen durch ein dunkles Glas und sobald sich dieselben auf eine bestimmte Temperatur abgekühlt haben, können sie durch das Glas nicht mehr gesehen werden. Nimmt man z. B. ein tiefblaues oder ein orangegelbes Glas, so ist die Schiene noch ganz rothglühend in dem Augenblicke, wo das von ihr ausgestrahlte Licht in dem dunklen Glase verschwindet. Es lässt sich nun annehmen, dass der Lichtschein zweier Schienen bei der Beobachtung durch dasselbe dunkle Glas bei gleicher Temperatur der Schiene nicht mehr zu sehen sein wird, und man hat also ein sehr einfaches Mittel, die Schienen stets in derselben Temperatur zu schneiden, indem man jede Schiene nach Beendigung des Walzens so weit sich abkühlen lässt, bis man sie aus bestimmter Entfernung durch das dunkle Glas nicht mehr sieht. Die Farbe des Glases hat man in jedem Falle so zu wählen, dass das Verschwinden des Lichtscheines bei derjenigen Wärme der Schiene eintritt, bei welcher man dieselbe auf genaue Länge schneiden will. Bei guter Beobachtung müssen dann alle Schienen stets genau dieselbe Länge erhalten. Der Betriebsbeamte versieht sich zu grösserer Schnelligkeit der Beobachtung einfach mit einer Brille von entsprechend gefärbtem Glase. Man sieht, die Methode ist ähnlich derjenigen, welche seit langer Zeit beim Beobachten der Bessemerflamme benutzt wurde. Allerdings wird die Sicherheit der Beobachtung der verschiedenen Beleuchtung bei Tage und bei Nacht, sowie bei hellem und dunklem Wetter etwas beeinflusst, indessen muss man bei verschiedener Beleuchtung ein etwas anders gefärbtes Glas nehmen, und die Praxis wird leicht über diese Schwierigkeit hinweghelfen. Jedenfalls lässt sich diese einfache empirische Methode auch beim Schneiden von Laschen, Rundeisen, Profileisen u. s. w., wo es sehr vielfach auf genau gleiche Längen der Walzstücke ankommt, mit Vortheil anwenden, und es ist zu wünschen, dass die deutschen Walzwerke die Methode adoptiren. Will man die Gleichheit höherer Temperaturen bis zu gewisser Grenze constatiren, so braucht man nur entsprechend gefärbte Gläser anzuwenden, welche man auch durch Aufeinanderlegen mehrerer farbiger Gläser erreichen kann. Es wird sogar für specielle Verhältnisse möglich sein, ein sehr schnell anzeigendes Pyrometer herzustellen, indem man für gewisse Temperaturen, welche einmal mittelst des Siemens'schen Pyrometers bestimmt werden müssen, Gläser von ganz bestimmter Färbung vorrichtet, durch welche das Eisenstück bei der betreffenden Temperatur nicht mehr gesehen werden kann. Praktische Versuche werden Weiteres in dieser Richtung erkennen lassen. —

Hobson[1]) construirte ein Pyrometer für erhitzte Gebläseluft. Dasselbe hat folgende Einrichtung. In eine hohle Kugel

1) Hobson, Iron 1877 I p. 34; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 156.

münden zwei Röhren mit verschieden weiter Mündung; durch die eine enge Mündung wird die zu prüfende heisse, durch die andere weite Mündung wird kalte Luft eingeblasen; ein in die Hohlkugel eingesetztes Quecksilberthermometer zeigt die Temperatur des entstehenden Gemisches an. Unter der Voraussetzung, dass der kalte und der heisse Luftstrom genau gleichen Druck besitzen, sollen die ausströmenden Massen den Querschnitten der Oeffnungen proportional sein: eine einfache Rechnung nach den Regeln der Vermischungsrechnung gibt dann aus dem Mengenverhältniss der kalten und heissen Luft und aus den Temperaturen der kalten Luft und des Gemenges die Temperatur der heissen Luft; es ist aber kaum anzunehmen, dass die Mengen ausströmender kalter und heisser Luft wirklich einigermaassen den Querschnitten der Mündungen proportional sind, und überdies wird es praktisch nicht ganz leicht sein, dem kalten und dem heissen Luftstrome immer gleichen Druck zu geben. —

W. A. Bradbury[1]) construirte ein Pyrometer zur Bestimmung der Temperatur des heissen Gebläsewindes.

In einer ausführlichen Arbeit über die Thermometer und Pyrometer macht Ferd. Fischer[2]) (in Hannover) Vorschläge zu einem neuen Calorimeter. O. Naumann[3]) construirte einen selbstthätigen Wärmeregulator für Gas-, Oel- und Ligroinheizung.

F. Rosetti[4]) theilt die Ergebnisse seiner Versuche über die Messung von Flammentemperaturen mit. Hierbei bediente sich der Verf. eines Eisen-Platinelementes, bestehend aus zwei in Porcellanröhrchen eingeschlossenen, 0,3 Millim. dicken Drähten, deren hervorragende Enden auf etwa 2 Millim. lang vereinigt und hier mit zusammengesintertem Kaolin bedeckt sind. Die freien Enden der beiden Drähte sind an dicke Kupferdrähte gelöthet, welche zum Galvanometer führen. Die Graduirung des Instrumentes wurde für niedrigere Temperaturen mittels des Thermometers, für höhere, aber nicht über 825° reichende mittels des Calorimeters erzielt. Da für die aus den Bestimmungen sich ergebende Curve namentlich der letztere Antheil fast gradlinig ist, so glaubt Verf. die Curve in diesem Sinne ohne grösseren Fehler verlängern zu können. In der durch Luftzutritt erleuchteten, etwa 17 Centim. langen Flamme eines Bunsen'schen Brenners wurde im farblosen Flammenmantel eine höchste Temperatur von 1350° und für die violette Zone 1250° gefunden, während die innere blaue Flamme 1200° nicht erreicht. In dem 7 Centim. langen dunklen Flammenkegel beobachtete man 1 Centim. oberhalb der Brenneröffnung etwa 250°.

---

1) W. A. Bradbury, Iron 1877 Jan. p. 34; Dingl. Journ. CCXXIII p. 620.

2) Ferd. Fischer, Dingl. Journ. CCXXV p. 273 und 463.

3) O. Naumann, Dingl. Journ. CCXXVI p. 276.

4) F. Rosetti, Gazz. chimica VII p. 422; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 2054; Chem. Centralbl. 1878 p. 82.

2 Centim. oberhalb derselben etwas über 400° und so erhält sie sich bis zu 4—5 Centim. Höhe, während bei 6 Centim. Höhe eine Temperatur von 650° beobachtet wurde. Die folgenden, in einem unten geschlossenen Bunsen'schen Brenner verbrannten Mischungen von Gas und atmosphärischer Luft ergaben die beigesetzten Temperaturen für den heissesten Theil der Flamme: 1 Volumen Gas und 2 Vol. Luft 1260°, 1 Vol. Gas und $2^1/_2$ Vol. Luft 1150°, 1 Vol. Gas und 3 Vol. Luft 1116°. Eine Mischung, welche 4 Vol. Luft enthält, brennt in einem Bunsenbrenner nicht mehr, wohl aber in einem Leuchtbrenner. Die fächerförmige Flamme ergab ein Maximum von 958°. Mischungen von Gas und Kohlensäure, im unten geschlossenen Bunsenbrenner verbrannt, ergaben im heissesten Theile einer 7 Centim. hohen Flamme die folgenden Temperaturmaxima: 1 Vol. Gas und $1^1/_2$ Vol. Kohlensäure 1000°, 1 Vol. Gas und 2 Vol. Kohlensäure 860°, 1 Vol. Gas und 3 Vol. Kohlensäure 780°. Eine Mischung mit 4 Vol. Kohlensäure brennt nur in Berührung mit einer Flamme. Der Verf. stellt weitere, bis auf 2000° gehende Messungen von Flammentemperaturen in Aussicht. —

A. Mitscherlich [1]) stellte Untersuchungen an über die Bestimmung des Verbrennungspunktes, d. h. der Temperatur, bei welcher ein Körper zuerst freien Sauerstoff aufnimmt, gleichviel ob der verbrennende Körper sich unzersetzt oxydirt, oder sich dabei zerlegt, oder dabei langsam oder schnell Wärme und Licht entwickelt.

Oefen und Feuerungsanlagen.

Ein Universal-Heiz-Apparat (System Blazicek) ist von Felix Blazicek [2]) (in Wien) construirt worden. Die Eigenthümlichkeit desselben besteht darin, dass er sowohl als Stubenofen, wie als Ventilationsofen für Salons, Schlafzimmer, Spitale, Krankenhäuser, wie endlich auch als Küchenofen oder Kochherd ausgeführt und benutzt werden kann. Das Wesentliche dieses Ofens besteht in einem ringförmigen Rost, durch dessen verticale und horizontale Spalten die Luft dem Brennmaterial zugeführt wird. Durch eine in mittlerer Höhe des Ofens befindliche Füllöffnung wird das Brennmaterial eingebracht, während der Raum unter dem verschiebbaren Rostboden zur Aufnahme der Verbrennungsrückstände bestimmt ist. Auf der der Füllöffnung gegenüber liegenden Seite des Ofens befindet sich das Gasabzugsrohr. Der ganze Ofen ist von einem eisernen Mantel umgeben, welcher mit architektonischer Gliederung ausgestattet ist. Die Verbrennung geht in folgender Weise vor sich: Wenn der Cylinderrost bis zu seiner obern Kante mit Brennmaterial gefüllt ist, wobei selbstverständlich der horizontale Rost geschlossen bleibt, wird auf der Oberfläche des Brenn-

---

1) A. Mitscherlich, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1876 p. 1171; Dingl. Journ. CCXXIV p. 60.

2) F. Blazicek, Deutsche Industriezeit. 1877 p. 274.

materials mit einigen Holzspänen Feuer angemacht und auf diese Weise die oberste Schicht entzündet. Es geschieht dies sehr leicht und rasch, indem der Deckel des Aschenkastens nach Maassgabe des Bedarfs gelüftet und der zur Verbrennung nöthigen Luft der Zutritt gestattet wird. Ein Theil der Luft tritt zwischen den Roststäben längs der ganzen Länge des innern Mantels ein, kommt an dem obern Ende der Roststäbe mit der glühenden Brennstoffschicht zusammen, während ein anderer Theil seinen Weg vom Aschenfall durch das Brennmaterial nimmt, sich mit dem gebildeten Kohlenoxydgas mengt und dieses zu Kohlensäure, vollständig rauchlos verbrennt. Diese doppelte Luftzuführung, welche einerseits die Entstehung von Kohlenoxydgas unter der glühenden Brennstoffschicht, andererseits durch innige Mischung des Kohlenoxydgases und der mechanisch mitgerissenen Brennstofftheilchen die vollständige und rauchlose Verbrennung des Brennmaterials zu Kohlensäure veranlasst, bedingt den bedeutenden Heizeffekt, welchen der Ofen besitzt. Selbst bei Verwendung des schlechtesten Materials, geringer Braunkohlenabfälle mit Kohlenschiefer und anderen Verunreinigungen gemengt, lässt sich in dem Gasabzugsrohr keine Spur von Rauch entdecken. Nur die bekannten Vibrationen der ausströmenden heissen Gase verkünden die Thätigkeit des Verbrennungsprocesses. Durch Versuche ist constatirt, dass ein mit 9 Kilo geringer Steinkohle gefüllter Ofen zwei gewöhnliche zweifenstrige Wohnzimmer 10 Stunden hindurch bei einer äussern Temperatur von 6° vollkommen gleichmässig erwärmte, so die mittlere Zimmertemperatur nie unter 18° fiel. Ein weiterer nicht zu unterschätzender Vortheil der Construktion besteht darin, dass die Regulirung der Temperatur eine äusserst einfache ist. Es kann nämlich durch Regulirung der Luftzuführung, mittelst der Aschenthüre, eine raschere oder langsamere Verbrennung hervorgerufen werden, ohne die vollständige Rauchverzehrung auch nur im Mindesten zu beeinflussen.

Wehrenbold[1]) construirte einen Luftheizofen (Füllofen), der sehr empfohlen wird und weit verbreitet ist. Alex. Müller[2]) (in Berlin) schrieb eine sehr beachtenswerthe Abhandlung über Luftheizung (und Kohlenoxydvergiftung)[3]). Meidinger[4]) schildert die amerikanischen Anthracit-Füllöfen von Perry & Co. in Albany (N. Y.).

Otto Braun (in Berlin, Schöneberger Ufer 33) fand ein Verfahren zur Abscheidung werthvoller Bestandtheile des Steinkohlenrauches (D. R. P.)[5]).

---

1) Wehrenbold, Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1877 Nr. 44 p. 347; Industrie-Blätter 1877 Nr. 41 p. 371.

2) Alex. Müller, Archiv der Pharm. 1877 VIII 4 p. 289—296.

3) Vergl. Fr. Gottschalk, Die Nachweisbarkeit des Kohlenoxydes u. s. w. Leipzig 1877. J. A. Barth.

4) Meidinger, Dingl. Journ. CCXXV p. 203.

5) Vergl. Jahresbericht 1856 p. 83; 1857 p. 122; 1858 p. 143; 1862 p. 248.

Friesbie[1]) construirte eine Patent-Rostfeuerung, bei welcher das Brennmaterial statt von oben von unten zugeführt wird, welcher Zweck bekanntlich auch bei dem Etagenrost von Lange verfolgt wird. Ueber rauchverzehrende Feuerungen bringen Mittheilungen J. B. Hoyt[2]) und Ten-Brink[3]).

Petzold u. Comp.[4]) (in Berlin) construirten Funkenlösch-Apparate. Je nach dem angewendeten Brennmaterial, am allermeisten bei Holz- und Torffeuerung, reissen die aus den niedrigen Schornsteinen der Locomotiven und Locomobilen entweichenden Verbrennungsgase mehr oder weniger glühende Theile des Brennstoffes (Funken) mit sich fort, die gleich belästigend und gefährlich werden können. Um diesem Uebel abzuhelfen und polizeilichen Vorschriften zu genügen, hat man seit Anfang der 30er Jahre, zuerst wohl in Nordamerika, wo früher ausschliesslich Holz als Brennmaterial verwendet wurde, sogenannte Funkenfänger nahe oder über den Mündungen der Schornsteine angebracht. Die bekanntesten und besten derartigen Funkenfänger sind die (ohne Drahtnetze) mit schräg gestellten, ebenen oder gekrümmten Ablenkungsflächen und unter diesen wieder der eines deutschen Ingenieurs Klein, welcher noch heute bei vielen Eisenbahnen mit Erfolg Anwendung findet. Für Locomobilen hat man ähnliche Anordnungen construirt und haben die wirksamsten die Gestalt, welche sich u. A. bei den Locomobilen der Hannoverschen Maschinenbau-Aktiengesellschaft in Linden vorfindet. Letzterer Apparat ist folgendermaassen construirt: Etwas unter der Schornsteinmündung ist ein weiter, nach oben hin offener concentrischer Cylinder angebracht, dessen Boden mit Wasser bedeckt wird, um niedergeschlagene Funken und grössere glühende Brennmaterialtheile auslöschen zu können. In passender Höhe über der Schornsteinmündung befindet sich eine schräge Dachkappe in Form eines umgekehrten Trichters oder, mit anderen Worten, ein geeigneter Hut mit nach oben gekehrter Spitze, gegen dessen untere (nach Innen gekehrte) Fläche alle mechanisch mit fortgerissenen Brennmaterialtheile bei ihrem mehr oder weniger senkrechten Fortlauf getrieben und entweder zurück in den Schornstein oder in das Wassergefäss geworfen werden, welches, wie erwähnt, die Mündung des erstern umgibt. Beide Funkenfänger-Construktionen führen leider den Uebelstand mit sich, dass sie dem Zuge im Schornstein nachtheilig werden können, diesen jedenfalls unter sonst gleichen Umständen etwas vermindern und deshalb oft wieder entfernt oder überhaupt gar nicht angebracht werden. Letztgenannte Umstände wurden daher ebenfalls schon am Ende der 30er Jahre Veranlassung, Dampfstrahlen in

---

1) Friesbie, Töpfer- und Zieger-Zeit. 1877 Nr. 1 p. 1.

2) J. B. Hoyt, Scient. American Suppl. 1877 p. 1120; Dingl. Journ. CCXXIV p. 553.

3) Ten-Brink, Dingl. Journ. CCXXIV p. 245.

4) Deutsche Industriezeit. 1877 p. 38 und 43; Industrie-Blätter 1877 Nr. 8 p. 67.

das Feuer oder in den Schornstein zu blasen, dadurch als Zugbeförderungsmittel, hauptsächlich aber zur Einhüllung des schwarzen Rauches zu dienen, das sogenannte „Weissen des Rauches“ zu bewirken.

Das Verfahren, durch Einblasen von Dampf in den Schornstein den schwarzen Rauch unsichtbar zu machen, hatte M. Rühlmann in Hannover an mehreren Dampfkesselschornsteinen des seiner Zeit berühmten Eisenbahn-Ingenieurs Nicolas Wood in Newcastle upon Tyne zu beobachten Gelegenheit. Einige Jahre später liess derselbe eine gleiche Anordnung bei einem Dampfkesselschornstein der Harburger Weichgummi-Fabrik anbringen, welcher polizeilich zur Pflicht gemacht wurde, das für die Nachbarschaft fast unerträgliche Rauchen unter allen Umständen abzustellen. Vom nahen Dampfkessel wurde ein etwa 7 Centim. weites Rohr bis in die Mitte des Schornsteines geführt und dort in ein Ringrohr geleitet, wobei der Durchmesser des Ringes so gross war, dass sich dass Rohr horizontal liegend und concentrisch etwa in der Hälfte der Schornsteinweite befand. Im letztern Rohre hatte man viele kleine Löcher als Ausstömungsöffnungen für den vom Kessel aus zugeführten Wasserdampf nach dem Innern des Schornsteines angebracht. Der Effekt dieser Anordnung war vollständig, d. h. sobald man einen geeigneten Hahn öffnete, strömte Kesseldampf in vielen dünnen Strahlen in den Schornstein und statt schwarzen Rauches entströmte der Mündung weisser Dampf. Nach wenigen Tagen sah man sich aber leider genöthigt, dieses Weissen des Rauches gänzlich einzustellen, da, abgesehen von dem grossen Dampfverbrauch, also vom Kostenpunkt, an den inneren Wänden des Schornsteines so viel Dampf zu Wasser condensirt wurde, dass dieses Wasser zuweilen in wahren Strömen herabfloss und die Auflösung des Schornsteines, das Trennen seines Verbandes, beziehungsweise sein Einstürzen befürchtet werden musste.

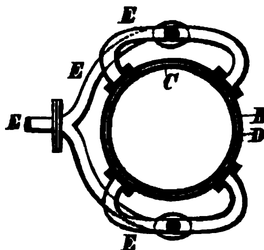
In neuester Zeit ist nun wie bemerkt von Petzold in Berlin ein Funkenlöschapparat construirt worden, der in Fig. 44 im Verticaldurchschnitt und in Fig. 45 im Horizontalquerschnitt dargestellt ist. Der Apparat ist zwischen dem Stutzen *A* des betreffend niedrigen Blechschornsteines und dem eigentlichen Schornsteine *L* selbst eingeschaltet und bildet so zu sagen einen Topf *B C* mit doppelten Wänden, wobei der 13 Millim. weite Zwischenraum zwischen den Wänden nach oben hin durch einen Ringboden geschlossen ist. Die innere Topf- oder Cylinderwand *C* ist mit vielen kleinen Löchern versehen, aus welchen Dampf in das Innere des Topfes strömt, wenn derselbe durch das Rohr *E* zugeführt wird. *F* ist das bekannte Blasrohr, durch welches der in der Maschine die Arbeit verrichtende Dampf (Abdampf, Retourdampf) in das Innere des Schornsteines geführt wird und durch seine grosse Bewegungsgeschwindigkeit das Mittel zur erforderlichen Zugerzeugung bildet, ohne welches entweder ein hoher Schornstein oder ein besonderes Gebläse (Ventilator) erforderlich sein würde. Der Unterschied dieser Anordnung von den bereits vorher versuchten mehr oder weniger ähnlichen Constructionen besteht in der Art und Weise, wie Petzold die

ung vornimmt, derartig, dass die von der Maschine ab-
pfmasse in ausserordentlich viel dünne Strahlen getheilt
r wird hierdurch eine recht innige Einhüllung der Funken
grösserer) Brennmaterialstücke veranlasst und dadurch das
nachen des Rauches ohne sichtbare Funken erreicht. Der
von Petzold & Co. in Berlin SO., Elisabeth-Ufer 55,
, kostet mit Dampfrohr 135 Mark. So äusserst günstig

ig. 44.



Fig. 45.



n Berichte über dessen Wirksamkeit lauten, so erinnert
nn doch an den vorerwähnten Fall der Harburger Weich-
, wo sich beim Einspritzen der Dampfstrahlen in den
enfalls weder Funken noch Rauch zeigten, dennoch aber
rieder entfernt werden musste. Vor Allem wird man daher
Petzold'schen Construktion die Erfahrung länger dauern-
ingen abwarten müssen, bei denen die Frage des Dampf-
grösser jedenfalls als ohne den Apparat), die Einwirkungen
n als Wasser niederschlagenden Dampfes, die damit zu-
nde Dauer etc. bestimmt beantwortet werden, ehe man zu
gten Anwendung rathen kann. —
rsky[1]) stellte theoretische Erörterungen an über die
ilirte Frage des Heizeffektes der Kohlen durch
von Wasser und kommt zu dem (anderwärts ebenfalls
sultate, dass bei unseren gewöhnlichen Feuerungen die
g des Wassers in seine Elemente erforderliche Temperatur
wird, mithin unter jeder Bedingung sowohl die Wärme-

wsky, Zeitschrift für die Paraffin-, Mineralöl- und Braun-
e 1877 Nr. 17 p. 66.

menge als auch die Temperatur eines Feuers durch Wasserzusatz erheblich verringert wird. Es ist demnach eine Verschwendung von Brennstoff, Kohlen vor dem Verbrennen mit Wasser zu begiessen, es sei denn, um feinen Grus zu nässen, damit derselbe leichter eine compakte Masse bildet.

L. Cailletet[1]) arbeitete über die Zusammensetzung und die industrielle Verwerthung der Gase aus den metallurgischen Hütten. Indem der Verf. mittelst der kalten und warmen Röhre von Sainte-Claire Deville die Gase aus dem heissesten Theile der Oefen untersuchte, in denen das Eisen verarbeitet wird, fand er eine ganz andere Zusammensetzung derselben, als aus den Analysen von Ebelmen hervorgeht. Letzterer, welchem die Erscheinungen der Dissociation noch unbekannt waren, sammelte die Gase, indem er sie langsam durch eine lange Röhre aspirirte, wodurch nothwendig die Verbindung der dissociirten Elemente bewirkt wurde. Nach Ebelmen's Analysen scheint es, als wenn die Verbindung der Gase bereits vollständig erfolgt sei, während die rasche Abkühlung zeigt, dass unvollkommen verbrannte Gase neben freiem Sauerstoff bestehen können. Die unmittelbar über dem Roste eines Schweissofens, also von einer Stelle, deren Temperatur so hoch ist, dass das Auge den Glanz nicht ertragen kann, geschöpften Gase enthielten 13,15 Sauerstoff, 3,31 Kohlenoxyd, 1,04 Kohlensäure und 82,50 Stickstoff. Ausserdem hatte sich eine grosse Menge fein vertheilter Kohlenstoff in der warmen und kalten Röhre abgesetzt. In den Eisenwerken werden die aus den Schweissöfen entweichenden Feuergase gewöhnlich direkt unter die Dampfkessel geleitet, um dort zur Erzeugung von Dampf zu dienen. Die Gase kühlen sich auf diesem Wege ab und verändern sich in ihrer Zusammensetzung. Der Verf. fand, dass nach einem Wege von 15 Metern die Temperatur nur noch 500° und die Zusammensetzung folgende war: 7,65 Sauerstoff, 3,21 Kohlenoxyd, 7,42 Kohlensäure und 81,72 Stickstoff. Hieraus ergibt sich, dass der Sauerstoff auf etwa die Hälfte vermindert war, dass er aber nicht auf das Kohlenoxyd, sondern auf die fein vertheilte Kohle, welche in reichlichen Mengen in den Feuergasen vorhanden ist, gewirkt hatte. Die Abkühlung der Gase hebt die weitere Veränderung derselben vollständig auf, und wenn sie aus der Esse entweichen, so enthalten sie immer noch grössere Mengen brennbarer Substanzen. Versuche, welche der Verf. ausgeführt hat, um diese Gase noch weiter zu benutzen, haben gezeigt, dass es leicht ist sie wieder anzuzünden, wenn man sie, indem man ihre Bewegung sehr verlangsamt, in einen Feuerherd eintreten lässt. Er liess zu diesem Zwecke einen Ofen von grossen Dimensionen aufführen, welcher die Gase, wie sie aus dem Feuerraume des Dampfkessels entwichen, in sich aufnahmen. Der Querschnitt dieses Ofens betrug etwa 3 Quadratm., und deshalb verloren die Gase einen grossen Theil

1) L. Cailletet, Compt. rend. LXXXV p. 955; Chemic. News 1877 XXXVI Nr. 941 p. 256; Monit. scientif. 1878 Nr. 1 p. 112; Chem. Centralbl. 1878 p. 10.

ihrer Geschwindigkeit, während sie sich zugleich entzündeten, indem sie über einen kleinen Rost, auf welchem ein Feuer brannte, hinstrichen. Die hierdurch entwickelte Wärme wurde in dem genannten Falle zum Erhitzen gewalzter Eisenbleche benutzt. Das Eisen wird bekanntlich durch das Walzen hart und brüchig und bedeckt sich mit einer Oxydschicht. Indem solche Bleche in dem genannten Ofen in wohlverschlossenen gusseisernen Kästen 12 Stunden lang erhitzt wurden, waren sie vollkommen hämmerbar geworden und das Oxyd war verschwunden, so dass die Oberfläche glatt und glänzend erschien. Diese Reduktion erklärt sich leicht, wenn man sich die Versuche von Deville und Troost denkt, nach denen rothglühende Metalle für Wasserstoff durchdringlich sind. Der Verf. selbst hat vor längerer Zeit gezeigt, dass, wenn man in den Feuerraum eines Ofens eine geschlossene und zusammengewalzte eiserne Röhre legt, diese sich innerlich mit brennbaren Gasen anfüllt und ihre frühere Form wieder annimmt. Die Gase, welche die rothglühenden Wände der genannten gusseisernen Kästen durchdrungen haben, sind reducirender Art und bewirken in kurzer Zeit die vollständige Desoxydation der metallischen Oberflächen. — Mit Bezug auf die Mittheilungen von Belani[1]) über die Brennbarkeit der Hohofengase wurde C. Stöckmann[2]) veranlasst, für die Erklärung der Nichtbrennbarkeit derselben in Folge beigemengten Staubes die Priorität in Anspruch zu nehmen. Bereits im Jahre 1875 habe er in einer besonderen Schrift (Die Gase des Hohofens und der Siemens-Generatoren) auf Grund einiger Gasanalysen und aus dem Verhalten der Gase in den Winderhitzungsapparaten die Erklärung abgegeben, dass der Grund der Nichtbrennbarkeit der Hohofengase in den meisten Fällen der beigemengte Gichtstaub sei, derselbe wirke verdünnend und Wärme absorbirend. Da nun die Menge des Gichtstaubes mit der Basicität und der Temperatur der Schlacke zunimmt, so wird das Gas derjenigen Oefen, die mit einer basischen und heissen Schlacke gehen, also namentlich bei einem Betriebe auf Bessemer- und Giesserei-Roheisen, am schlechtesten brennen. Verf. hat in dem angeführten Schriftchen auch eine Methode zur Bestimmung dieser Staubmenge angegeben. Ausserdem gibt es noch eine Anzahl verwandter Klänge und übereinstimmender Punkte zwischen den Arbeiten Belani's und des Verf.'s, für die letzterer ebenfalls die Priorität beanspruchen muss; er hält es indess für überflüssig, die Sache ausführlicher zu besprechen, und begnügt sich mit dieser Andeutung, indem er die für diesen Gegenstand sich interessirenden Leser auf seine Schrift verweist. Belani[3]) bringt hierauf eine Erwiderung. —

E. Dürre[4]) (in Aachen) veröffentlichte als industrielle Studie eine

1) Jahresbericht 1876 p. 1185.

2) C. Stöckmann, Oesterreich. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen XXV p. 66.

3) Belani, Oesterreich. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen XXV p. 110.

4) E. Dürre, Deutsche Industriezeit. 1878 p. 296, 303, 313, 324, 333.

den Gegenstand fast erschöpfende Abhandlung über Regeneration und Recuperation, aus der wir einen Auszug bringen.

1. *Einleitung.* Jahrhunderte lang schmolz man unter Anwendung von Holzkohle Erze in primitiven Apparaten und nahm von dem Preis des Brennstoffes, der im Verhältniss zu dem Werth des ausgebrachten Metalles verschwindend erschien, nur in untergeordneter Weise Notiz. Die Ausdehnung der Eisenfabrikation in den erzreichsten Ländern veranlasste die Benutzung fossiler Brennstoffe, in deren Folge die Hüttenindustrie sich mächtig entfaltete. Mit der Zunahme der Fabrikation entstand neben der Concurrenz das Streben nach technischer und ökonomischer Vervollkommnung der Arbeit. Man erkannte die Nothwendigkeit, das Material wie auch die Faktoren der Arbeit nach Möglichkeit auszunutzen. Das Hauptaugenmerk jedoch richtete man auf den Brennstoffverbrauch; jeder Vorschlag, welcher darauf hinzielte, die Ausnutzung der Wärme in den Schmelzapparaten zu steigern und in Folge dessen den Brennstoffverbrauch zu ermässigen, wurde wenn irgend möglich in die Wirklichkeit übertragen. Man suchte die Wärmeverluste zu verringern und benutzte namentlich die aus dem Ofen tretenden Produkte der Verbrennung. Diese „Abhitze" aller metallurgischen Apparate wurde in Anspruch genommen, um Nebenarbeiten zu verrichten, Hilfsapparate in Betrieb zu setzen, oft auch um ganz andere, nur räumlich nahe gelegte Vorrichtungen und Fabrikationen zu betreiben.

Nachdem die Technologie der Wärme nach und nach Wurzel zu fassen begonnen, schritt man zur Untersuchung der Verbrennungsprodukte, der Feuergase, dann der im Bereiche der Feuerung selbst entwickelten Gase und kam dadurch auf den Gedanken, Gasfeuerungen einzurichten, wo früher gewöhnliche Flammenfeuerung auf Rosten genügt hatte. Aus den ersten Versuchen von Ebelmen, Thoma, Bischoff entwickelten sich die kärnthner Generatoren für Holz und Braunkohlen, die anhaltende Anwendung fanden, und eine ganze Reihe von verschiedenen Formen variirte das vorhandene Construktionsthema in mehr oder minder glücklicher Weise.

Doch vermochte keiner dieser Vorschläge und Construktionen sich allgemein einzuführen, bis der mit der Regeneration combinirte Generator und Ofen von Siemens auftrat, der eigentlich der erste auf der Anwendung wissenschaftlicher Grundsätze basirte Gasofen ist. Der Vorgang in diesem Ofen ist zunächst die Vergasung bei möglichst niedriger Temperatur, um brennbare Produkte aus der langsamen Verbrennung der rohen Brennstoffe zu erhalten, dann die Abführung und Weiterleitung dieser Gase ohne Rücksicht auf etwaige Abkühlung, endlich die Vorwärmung derselben in abwechselnd Wärme aufnehmenden und Wärme abgebenden Heizkammern und anschliessend daran die Verbrennung in dem eigentlichen Arbeitsraum des Ofens. Die Verbrennungsluft wird dicht vor den Heizkammern eingeführt, ebenso wie die Gase vorgewärmt und mit den letzteren erst unmittelbar vor dem Verbrennungs- und Arbeitsraum gemischt. Die Abhitze, d. h. die Verbrennungsprodukte des

Ofens, streichen ebenfalls abwechselnd durch ein Paar der Heizkammern und treten dann in eine Esse. Die Ausführung ergab anfänglich grosse Schwierigkeiten, bis man den rechten Gang der Vergasung, die günstigste Zeitintervalle zweier Wechsel, die beste Verbrennungseinrichtung gefunden hatte und in den Besitz von sehr feuerbeständigen und haltbaren Construktionsmaterialien gelangt war. Ungleich den anderen älteren Generator-Feuerungen erhielt der Siemens-Ofen grosse Verbreitung in der hüttenmännischen und chemischen Technik und wurde in erster Linie zur Erzeugung sehr hoher Temperaturen und zur Erwärmung bedeutender Massen verwendet, später allerdings auch für weniger intensive Aufgaben in Anspruch genommen. Er hat sich technisch fast durchweg bewährt und ist auf alle Fälle als ein bedeutungsvoller Schritt auf dem Weg der Entwickelung des Feuer- und Ofenbaues anzusehen. Als einziges Hinderniss der allgemeinsten Anwendung erwies sich nur der bedeutende Kostenbetrag der ersten baulichen Anlage und die in vielen Fällen unbequeme Consequenz der Einrichtung besonderer Kesselanlagen, da, wo man den Betriebsdampf durch die Abhitze der Fabrikationsöfen darzustellen längst gewohnt war. Diese Wiederstände veranlassten die Wiederaufnahme der älteren Construktionsversuche von Gasheizöfen mit stark erwärmter Verbrennungsluft und man versuchte namentlich unter Benutzung der mit den Regeneratoren von Siemens gemachten Erfahrungen, der zur Verbrennung eingeführten Luft eine möglichst hohe Temperatur zu geben, die Gase dagegen direkt aus dem Generator in den Ofen zu leiten und mit jener Luft vermischt zu verbrennen.

Durch Continuität der Lufterwärmung und gleichmässige Fortleitung der Abhitze wurde es möglich, an diese Gasfeuerungen in der frühern Weise Kesselanlagen anzuschliessen und zu betreiben. Unter den hierher gehörenden Ofenconstruktionen sind besonders die folgenden zu erwähnen:

α) Generatoren von Boëtius[1]; ähnliche Construktion wie die Generatoren von Siemens, aber mit Unterwindbetrieb und Vorwärmung des Windes in Kanälen, welche in der Feuerbrücke und in den Gewölben liegen.

β) Generatoren von Bicheroux[2]; mit sehr geräumigem Rost, Doppelbetrieb desselben und Vorwärmung der Verbrennungsluft in Kanälen, doch ohne Pressung.

γ) Generatoren von Ponsard[3]; mit ähnlicher Construktion der Feuerkammer wie bei dem Siemens'schen Ofen, aber mit eigenthümlich construirtem Heizungsapparat für die Verbrennungsluft.

Die beiden zuletzt genannten Constructionen haben noch in der allerletzten Zeit ausgezeichnete Resultate ergeben und führen in einigen Gegenden einen harten Kampf gegen die Siemensöfen. Der Generator von Boëtius hat sich vor 6 bis 8 Jahren in Frankreich bewährt und gegenüber dem Siemensofen gewisse Vortheile gezeigt, die schon damals Gruner besonders hervorhob.

2. Der Siemens'sche Gasofen mit Regeneration der überschüssigen Wärme besteht aus einem Generatorsystem, einer Gasleitung

1) Vergl. Jahresbericht 1877 p. 463 und 471.
2) Jahresbericht 1875 p. 89; 1876 p. 84.
3) Jahresbericht 1874 p. 72 und 73; 1875 p. 93; 1876 p. 80.

ohne Condensationseinrichtungen und dem mit vorgelegten Regeneratoren versehenen Ofen. Die Gase werden durch unvollkommene Verbrennung, bei pulverigem und staubigem Brennstoff unter Anwendung von Unterwind (hervorgebracht durch einen Körting'schen Bläser) erzeugt, erreichen angeblich mit 300 bis 400° (oft aber in viel heisserm Zustand) die mehrere Meter über das Generatorensystem sich erhebende Gasleitung, kühlen sich darin bis auf 100° ab und treten durch ein Ventil und eine Drosselklappe in eine der beiden Regeneratorenkammern, die vor dem Stellungswechsel der Klappe von den verbrannten Gasen durchströmt und erhitzt worden waren. In dieser Kammer werden die Gase bis zur Rothglut erhitzt und treffen bei ihrem Eintritte in den Ofenraum die aus dem Nachbarraum tretende ebenfalls glühende Verbrennungsluft, mit der sie fast vollkommen zu Kohlensäure und Wasser verbrennen und eine nur durch die Dissociation der gebildeten Oxyde begrenzte, aber sehr hohe Temperatur hervorbringen, die man leicht zur Vernichtung der Ofenconstruktion selbst treiben kann. Die noch sehr heissen Verbrennungsprodukte durchströmen das andere Regeneratorenpaar und lagern daselbst den grössten Theil der mitgenommenen Wärme ab. Nach den Angaben von Siemens kühlen sich die verbrannten Gase von 1400° auf 150° ab, indem sie durch die Regeneratoren streichen, passiren die andere Seite der Drosselklappe und gelangen nach der Esse, welcher indessen keine hervorragende Rolle angewiesen ist, da die im Laufe des Gasweges stattfindenden Temperatur- und Richtungsveränderungen eine den Zug ersetzende Spannung vor dem Eintritt in die Regeneratoren hervorrufen soll. Dass indessen nicht in allen Fällen die Esse entbehrlich ist, beweist die Praxis.

Was die Details der Siemens-Oefen anbetrifft, so sind die Generatoren stets in der Zahl von 4 zu einem Blocke vereinigt, auf dem sich ein Gasabzugsrohr befindet. Jeder Generatorschacht kann 1 bis 3 Tonnen Brennstoff täglich verbrennen, ohne übertrieben zu werden und schlechte Gase zu liefern. Die Gasleitung erhebt sich 5 bis 6 Meter hoch über dem Generator und führt in dieser Höhe horizontal nach der Verbrauchsstelle. Die Leitung wird aus Eisenblech hergestellt und weit genug gemacht, um nicht stauend auf den Luftzutritt zum Rost zu wirken. Es entscheidet hierbei die Erfahrung für einen jeden Brennstoff besonders; doch ist es stets besser, eine zu weite als eine zu enge Leitung zu haben. Führen die Gase mancher Kohlen condensible Destillationsprodukte mit sich, so muss die Leitung um so viel weiter gemacht werden, als eine Verengung durch Ansätze und Condensationen zu befürchten steht. Das System der Regeneration besteht aus der doppelten Anlage eines Kammerpaares, welches mit kreuzweise über- und locker nebeneinander gelegten Steinen ausgesetzt ist, um eine genügende Wärmeaufspeicherung hervorzubringen. Ein Kammerpaar ist mit den einziehenden Gasen und der Verbrennungsluft, das andere mit den abziehenden Gasen abwechselnd in Verbindung. Das letztere Kammerpaar (durch welches die gebrauchten Ofengase abziehen) steht in Heizung, während das andere Kammerpaar

seine vorher erhaltene Wärme an die Gase und die Luft, welche in den Ofen ziehen, abgibt. Unter der Annahme gleicher Temperatur und gleicher Geschwindigkeiten für Luft und Gas und auf Grund der angestellten Analysen müssen die Luftzuführungskanäle stets grössere Querschnitte haben als die Gaskanäle und analog wird man die Kammerräume normal zur Durchgangsrichtung der elastischen Flüssigkeiten zu bemessen haben. In der Praxis geschieht dies nicht immer, wiewohl die Luftkammern stets weiter angelegt werden als die Gaskammern. Die verschiedene Temperatur, mit welcher Luft und Gas die Regenerativkammern betreten (Luft mit der Temperatur des Raumes, in welchem die Eintrittsventile liegen, Gas mit der nach dem mehr oder minder langen Trajekt durch die Leitung übrig bleibenden Temperatur, die aber 150 bis 500° betragen kann), corrigiren das absolute Querschnittsverhältniss und führen bis zu fast gleichen Querschnitten beider Kammern, ein Resultat, das bei Anlagen für gasreiche Kohlen besonders häufig sich findet. Wegen der Temperaturschwankung im zuströmenden Generatorgas ist es fast unmöglich, eine Regenerativanlage genau zu berechnen.

Die Regenerativkammern enthalten nach Siemens pro Tonne Kohle, die in 24 Stunden verbrannt wird, $3^1/_2$ Cubikm. Raum. Von diesem Raume die Hälfte als leer gerechnet, gibt 1,75 Cubikm. Ziegelmasse in allen 4 Kammern oder 0,875 Cubikm. in einem der beiden Paare. Auf die Masse ist mehr Gewicht zu legen als auf die Oberfläche, da die Steine keine bedeutenden Dimensionen haben und durch und durch glühend werden können. Die Erfahrungen, welche man mit Veränderungen des Massen- und des Oberflächenverhältnisses bei anderen Regenerativapparaten gemacht hat, weisen auch darauf hin, dass es die Masse und nicht die Oberfläche der Ziegel ist, welche die Leistung eines solchen Apparats bestimmt. Die Spiegelglasöfen z. B., ebenso die Zinkdestillationsöfen schlesischen und belgisch-schlesischen Systems verursachten anfangs viele Mühe bei der Anwendung des Siemens'schen Verfahrens auf ihre Befeuerung. Nichtsdestoweniger kann man gerade für Gefässöfen und speciell für die Spiegelglasöfen die Einführung der Siemens'schen Regeneratoren als ausserordentlich fruchtbar bezeichnen. Je näher die Wärme des Gemisches an der Entzündungstemperatur liegt oder je mehr sie dieselbe übersteigt, um so günstiger werden die Erfolge der Erhitzung. Dadurch, dass die Abhitze des Ofens den Regeneratoren stets weit mehr Wärme zuführt, als die eintretenden Verbrennungselemente absorbiren, erzielt man nach verhältnissmässig kurzer Zeit die in grösseren Heizapparaten überhaupt erreichbaren Temperaturmaxima, die bei guter Isolirung der sämmtlichen Ofentheile 2000° erreichen, eine Temperatur, welche nach den Versuchen H. Deville's hinreicht, um die meisten Metalle und Gläser nicht allein zu schmelzen, sondern auch beträchtlich zu überhitzen. Man hat es bei der sorgfältigsten Vergasung von schweren Koks in Siemens'schen Generatoren und bei der allmälig gesteigerten Raschheit der Umstellung der Gasströme dahin gebracht, nicht allein die zum Schmelzen bestimmten Substanzen (Einsätze und Chargen) in

flüssigen Zustand zu versetzen, sondern auch die feuerbeständigsten Baumaterialien zu zerstören. Mit Hilfe des Siemens'schen Feuerungsprincips lassen sich mithin die Grenzen der Leistung einer technischen Feuerungsanlage sicher erreichen und qualificirt sich der Apparat vorzugsweise für die intensive Befeuerung grosser Räume oder für die Erzielung sehr hoher Temperaturen überhaupt. Dagegen ist er zu kostspielig in der Anlage und zu complicirt in der Handhabung für Innehaltung niedrigerer Temperaturen und für Erreichung minder weit gesteckter Ziele.

3. Die Generatoren von Boëtius und Bicheroux. Bereits zur Zeit der ersten grössern Verbreitung der Siemens'schen Gasöfen traten die Generatorenfeuerungen von Boëtius auf, welche das Princip der Luftvorwärmung und der continuirlichen Arbeit festhielt, seine mit Unterwind versehene Feuerkammer direkt an den Heizraum anschloss und die Verwendung der Ueberhitze zur Dampfproduktion möglich machte. Die ersten Oefen von Boëtius hatten einen Generator mit schiefer voller Rostfläche, an die sich ein ganz kleiner Planrost anschloss, welcher etwas reichlichere Verhältnisse als der Planrost im Generator von Siemens erhielt. Der Aschenfall war verschlossen und der Betrieb geschah mit Unterwind unter der Voraussetzung, dass Kohlengemische von ungleichem Stückgehalt und vorwiegend aus Kleinkohle bestehend verbrannt werden sollten. Die sich entwickelnden Gase stiegen von der Brennstofffläche bis an das sich anschliessende Flammenloch des zu heizenden Ofens auf und begegneten dort der vorgewärmten Verbrennungsluft, welche von zwei Seiten her eingeführt wurde. Einmal tritt Luft ein in der Oberfläche der Feuerbrücke durch mehrere einen halben Stein breite und einen Drittelstein dicke Schlitze, welche durch einen in schlangenförmigen Horizontalwindungen in der Feuerbrückenwand angeordneten Kanal mit einer besondern Windleitung in Verbindung stehen; dann strömt Luft zu in dem über der Feuerbrücke befindlichen Theile des Gewölbes. Es wurde bei den ersten bekannt gewordenen Construktionen von Boëtius überhaupt nur mit Gebläsewind gearbeitet; wie schon erwähnt, wurde auch unter den Rost des Generators Luft geblasen, wie man es schon früher bei vereinzelt gebliebenen Versuchen in der Gasfeuerung gemacht hatte. Die Versuche, welche mit dem Boëtiusofen gemacht wurden ergaben sehr günstige Resultate und führten z. B. Gruner in Paris dazu, sich entschieden zu Gunsten der neuen Construktion im Gegensatze zum Siemensofen auszusprechen. Sowohl bei der Glasfabrikation als beim Puddeln und Schweissen des Eisens, ferner bei der Zinkdestillation erreichte man mit dem Generator von Boëtius die für den ausgeführten Process nothwendige Temperatur ohne besondere Anstrengung, und erzielte Brennstoffersparnisse, welche denen des Siemens'schen Ofens sehr wenig nachgaben.

Unbefriedigende Resultate erzielte man nur mit zu guten, d. h. backenden Kohlen, welche in dem nicht sehr breit angelegten Generator sich leicht zu Gewölben festsetzten, verbackten und unregelmässige Verbrennungszustände ergaben. Wo man dagegen magere Kohlen oder

schwach backende verwendete, zeigten sich günstigere Verhältnisse und ein leichterer Betrieb der Verbrennung. Obwohl nur der Boëtius'sche Ofen erhebliche Vortheile gegenüber dem Siemens-Ofen bietet, dadurch, dass er bei wohlfeilerer Construktion das Ziel des jedes Mal auszuführenden Prozesses ebenso bequem erreichen lässt, und nahezu dieselben ökonomischen Vorzüge im Punkt der Brennstoffconsumtion zeigt wie der Siemens-Ofen, hat er doch keine übermässige Verbreitung erlangt.

Der Generator von Bicheroux (in Duisburg) unterscheidet sich von dem Generator von Boëtius durch eine grössere Weite, überhaupt ein grösseres Volumen des Feuerraumes, eine einfache, aber reichliche und regulirbare Zuführung der Verbrennungsluft für die entwickelten Generatorgase unter mässiger Erwärmung derselben und eine stärkere Luftzuführung unter dem Roste. Mit dem Boëtius'schen Gasofen theilt der Bicheroux-Ofen die Fähigkeit, ausser seiner eigentlichen Leistung (Wärme, Schweissen, Schmelzen, Destilliren von Metallen etc.) noch die Dampfproduktion in kräftigem Maass zu gestatten, so dass die erforderliche Dampfmenge durch Anwendung von Gasfeuerungen nach dem System Bicheroux mit grösster Leichtigkeit hergestellt werden kann und die einfachsten Kesselconstruktionen anwendbar sind. In der seitherigen Anwendung auf Dampfkesselfeuerungen, Schweissöfen und Puddelöfen, zu welcher in jüngster Zeit die Heizung von Zinkreduktionsöfen getreten ist, benutzt man die Verbrennungsluft vor ihrer Einführung in die Vorwärmräume zum Abkühlen solcher Theile der Anlage, welche eine zu starke Heizung nicht vertragen können. Der Generator gibt eine grosse Menge heisser Gase, die gelbbrennend in den Ofen gelangen. Es ist sehr leicht, durch Sperren des Feuerkanals und des Aschenfalles den Generator mehrere Tage lang kalt zu stellen, d. h. seinen Betrieb zu unterbrechen, ohne ihn ausgehen zu lassen; man hat also Zeit, kleinere Reparaturen an der Heizungsanlage oder dem angehängten Dampfkessel auszuführen, ohne gerade den Generator ausgehen lassen und wieder anzünden zu müssen. Das ist bei weniger voluminösen Generatoren nicht möglich, weil sich da die unvermeidlichen Unregelmässigkeiten des Niedersinkens der Brennstoffe nicht in solchem Maass ausgleichen. Was nun die Resultate anlangt, die man mit dem Bicheroux-Generator erzielt hat, so ist bis jetzt gegenüber der direkten Feuerung eine Vergrösserung der Einsätze, d. h. der in einer bestimmten Zeit bewältigten Arbeit, dann eine Verminderung des Brennstoffverbrauchs und unter Umständen ein besseres Produkt constatirt worden. Diese Erfolge sind mit einer gewissen Sicherheit und Allgemeinheit aufgetreten, welche mit der Einfachheit des Apparates zusammenhängen.

Vergleicht man unter einander den Boëtius- und den Bicheroux-Ofen, so muss man zunächst beiden gleiche Vorzüge gegenüber der gewöhnlichen Feuerung zugestehen — gleiche Steigerung der Produktivität, der Qualität und der rationellen Brennstoff-Ausnutzung. Dagegen erscheint der Boëtius-Generator in seiner ursprünglichen

und auch in seiner neuerdings durch Piedboeuf und Bizenius verbesserten Gestalt wegen der schmalern und höhern Schachtconstruktion von beschränkterer Anwendung auf verschieden backende und verschieden gasreiche Kohlensorten, während der breiter angelegte Bicheroux-Generator eher eine backende Kohle vertragen kann. Der Vergleich mit dem Siemens-Ofen ergibt sich von selbst. Der Siemens-Ofen ist ein kostspieliger Apparat, der nur dann rentabel ist, wenn ein anderer Heizapparat mit dem disponiblen Brennstoff das Ziel nicht zu erreichen gestattet oder wenn, wie bei der Gussstahlfabrikation in Tiegeln, die Temperatur eine enorm hohe sein muss.

4. Der Gasofen von Ponsard besteht aus einem Generator, in welchem, wie in dem von Siemens, eine möglichst unvollkommene Verbrennung und die Produktion brennbarer Gase stattfinden soll, einem Lufterwärmungsapparat, welchen der Erfinder Recuperator nennt, und aus dem Ofenraume selbst, in welchem die technische Benutzung der Gasverbrennung geschieht. Der Betrieb wird im Gang erhalten durch einen gutziehenden Kamin, der die Widerstände in dem Recuperator zu überwinden hat. Der Generator ist gewöhnlich ein Rostgenerator, in der Anordnung dem von Siemens ungefähr entsprechend und nur verschieden disponirt je nach dem angewendeten Brennstoffe. Die Rostgeneratoren werden mit 0,60 bis 1,20 Meter hoher Beschüttung betrieben, je nach Natur und Zusammensetzung des Brennstoffes. Die Oberfläche des Generators wird gewöhnlich in die Arbeitssohle des Ofens gelegt, um besser aufgeben und bedienen zu können. Die Tiefe des Generatorenschachtes schwankt zwischen 2,50 und 3 Meter; die Leitung der Gase nach dem Ofen hin muss mit einem Register aus feuerfester Substanz verschlossen werden. Der Recuperator ist ein aus theils massiven, theils hohlen feuerfesten Ziegeln bestehender Heizapparat. In demselben befinden sich abwechselnd neben einander zweierlei Arten von verticalen Kanälen. Die Kanäle gleicher Art sind untereinander durch Hohlsteine zu einem System verbunden.

Das eine Kanalsystem ist nach oben offen, während das andere nach oben abgeschlossen ist, aber nach der Seite in einen Sammelkanal führt und daher unten, wo das andere zur Seite ausmündet, über einer Kammer sich öffnet. Durch das erstere ziehen die Feuergase des Ofens abwärts, durch das andere System tritt die nach dem Heizraume des Ofens, resp. der Feuerbrücke, führende Verbrennungsluft in den Betrieb des Apparats ein. Die von den Gasen mitgeführte Hitze wird durch die Wände der Hohlsteine transmittirt und erhitzt, an der andern Seite der Wände vorbeistreichend, die Luft zur Rothglut. Dadurch entsteht in dem Heizraum des Ofens eine immer mehr vorschreitende, lediglich durch die eintretende Dissociation der gasförmigen Verbrennungsprodukte begrenzte Temperaturerhöhung. Dadurch, dass die Hohlsteine stets über- wie nebeneinander versetzt liegen, bieten sie dem Durchzug der Flamme wie der Luft den grösstmöglichen Aufenthalt und geben eine energische Wirkung. Dieselbe ist um so radikaler, als das Heizsystem auf der

Gegenbewegung beruht, welche bekanntlich die beste Anordnung zur Winderhitzung, wie auch zur Ausführung vieler Lösungs- und Saturationsprocesse bildet. Die Gase gehen herab und gelangen am tiefsten Punkt des Recuperators in den Essenfuchs, während die kalt eintretende Verbrennungsluft an der Sohle des Recuperators in denselben strömt, aufsteigend sich erhitzt und in der heissesten Zone des Wärmeübertragungsapparats denselben verlässt, um in den Ofen zu gelangen. Der Zutritt der Luft kann durch einen vor dem Luftzulass liegenden Schieber beliebig regulirt werden. Die Luftleitung kann man in zwei Theile theilen dadurch, dass man eine Serie von Hohlziegeln, die zwei Luftkanäle verbinden, einfach durch massive Steine ersetzt. Dadurch entstehen zwei getrennte Recuperatoren, von denen der eine die Verbrennungsluft für den Generator, der andere die Verbrennungsluft des Ofenraumes erhitzen kann. Natürlich sind dann auch zwei Register anstatt des Einen vor den Luftzulass zu legen. Im Recuperator geschieht die Wärmetransmission durch Leitung in dünnen Wänden von feuerfester Ziegelmasse. Die transmittirte Wärmemenge hängt nicht nur von der Temperaturdifferenz, sondern auch von dem Leitungscoëfficienten der Steinsubstanz ab. Da der Leitungscoëfficient der feuerfesten Steine wegen des geschlossenen Gefüges ein ziemlich hoher ist, so sind im Ganzen die Transmissionsverhältnisse der in der Regel doch in hohen Temperaturen arbeitenden Ponsard'schen Recuperatoren sehr günstige. Der Verbrennungsraum ist bei dem Ponsardofen höher gelegen als der Generator und der Recuperator, die beide unter der Hüttensohle stehen.

Bei dem Vergleiche des Ponsard-Ofens mit dem Siemens-Ofen treten nachstehende Punkte in den Vordergrund: Der Ponsard-Ofen ist wie die Oefen von Boëtius und Bicheroux von gleichmässig continuirlicher Wirkung, ohne Stromänderungen zu verlangen. Die brennbaren Gase gelangen in den Arbeitsraum, ohne (wie im Siemens-Ofen) abzukühlen, und es können sich ebenso wenig Theercondensationen in den Leitungen absetzen und dieselben im Querschnitt verengen. Gasverluste, die beim Wechseln der Stromrichtung im Siemens-Ofen eintreten, sind bei dem Ponsard-Ofen, wie auch bei den Oefen von Boëtius und Bicheroux, ebenfalls vermieden. Explosionen sind nicht zu fürchten, da die brennbaren Generatorgase erst in der unmittelbaren Nähe des erhitzten Arbeitsraumes mit der Verbrennungsluft zusammenstossen und sich dann auch sofort entzünden. Ein Nachtheil des Ofens ist die Construktion des Recuperators, dessen Ziegelmauerwerk die grösste Gleichmässigkeit der Fabrikation und das beste Material zeigen muss; die durch den Anschluss des Generators rücksichtlich des Platzes verursachten Unbequemlichkeiten sind nicht bedeutend, wenn man den Wärmegewinn, der die Folge jenes Anschlusses ist, in Rechnung bringt. Gegenüber dem Boëtius-Ofen und dem Bicheroux-Ofen hat der Ponsard-Ofen den Vortheil der erreichbaren höhern Temperatur für sich, während die grössere Complikation

seiner Bauart einen Nachtheil bildet, der besonders bei dem Vergleich mit dem Bicheroux-Ofen stark hervortritt. —

4. Am Ende seiner Auseinandersetzungen stellt der Verf. noch Schlussbetrachtungen und Vergleiche an, die wir ebenfalls auszugsweise mittheilen. Die Gasgeneratorenarbeit beruht in ihren Erfolgen auf verschiedenen Faktoren. Je nach der Zusammensetzung der Brennstoffe verändert sich die Verbrennungserscheinung und auch folgerichtig der technisch zweckmässigste Verbrennungsapparat. Jeder Brennstoff entwickelt bei der Verbrennung schliesslich Kohlensäure und Wasser; aber der Weg zu dieser vollkommensten Verbrennung ist ausserordentlich verschieden. Kohlenstaub, mit der erforderlichen Luftmenge gemischt und in einen zuvor erhitzten Raum geblasen, kann momentan den vollkommensten Zustand der Verbrennung erreichen; je nach dem Wasserstoffgehalt des Materials bildet sich eine gewisse Menge Wasserdampf, während der Rest des Verbrennungsprodukts Kohlensäure ist. Die Crampton'sche Staubstromfeuerung [1]) entspricht am meisten diesem vollkommenen Zustand der Dinge und wird auch wohl für besondere Zwecke und nach weiteren günstigen Erfahrungen immer mehr in solchen Bezirken angewendet werden, wo reine, doch schlecht kokende und gasarme Kohlen zur Verfügung stehen. Die Stückform dagegen, in welcher weitaus der grösste Theil des Brennstoffes zur Anwendung gelangt, lässt die Bildung der Kohlensäure, also die Entwickelung des höchsten Wärmeeffekts des Kohlenstoffes nicht in ausschliesslichem Maasse zu, sondern veranlasst, selbst unter Anwendung bedeutenden Luftüberschusses, eine vorwiegende Bildung von Kohlenoxyd, unter gleichzeitiger Entwickelung von Destillationsprodukten. Diese Ergebnisse unvollkommener Verbrennung müssen hinter der Feuerungsanlage zur Verbrennung gebracht werden, entweder durch einen den Rost passirenden Luftüberschuss oder durch besondere in dem Ofen an gelegenen Stellen angebrachte Luftzuführungen.

Zur Verbrennung der Feuergase mittelst eines Luftüberschusses, der den Rost passirt, gehört als Vorbedingung eine möglichst dünne und lockere Schüttung auf grosser, mit gleichmässig vertheilten Schlitzen und Zwischenräumen versehener Rostfläche. Jede gut betriebene Dampfkesselfeuerung entspricht dieser Anforderung; weit minder ist dies der Fall mit Flammofenfeuerungen der chemischen und mechanischen Technik, weshalb man mit denselben nur äusserst selten die möglichen Leistungen erreichen kann und stets sehr viel nicht verbrannte Gase verliert, wenn der Ofenraum eine einigermaassen genügende Temperatur erhalten soll. Viel weiter als bis zur beginnenden Weissglut bringt man es bei den bestconstruirten Anlagen dieser Art nicht. Die Benutzung der „Ueberhitze" führte nach und nach zur Gasfeuerung und man kam von selbst auf die besondere Zuführung von atmosphärischer Luft zur vollkommenen Verbrennung der Feuergase. Siemens war der Erste, der die Grund-

1) Vergl. Jahresbericht 1869 p. 816; 1871 p. 914; 1874 p. 1025; 1875 p. 80; 1876 p. 69.

bedingung vollkommenster Verbrennung, gleiche und dabei möglichst gesteigerte Temperatur von Gas und Verbrennungsluft, in seinem Ofensystem zum praktischen Ausdruck brachte, der aber zu diesem Zweck sofort die gesammte Ueberhitze des Ofens in Anspruch nahm. Die Temperatur überschritt sehr bald die aller direkten Feuerungen, so dass man einerseits mit guten Brennstoffen umfassende Schmelzungen äusserst strengflüssiger Fabrikate ausführen, anderseits mit geringwerthigen Brennstoffen und Abfällen umfängliche Apparate in vollkommen genügender Weise betreiben konnte. Die Verbrennung der Gase geschah wegen der hohen Vorwärmungstemperatur sehr rasch und so vollkommen wie möglich, die resultirende Temperatur erreichte selbst bei Verwendung von Abfällen die theoretischen Grenzen und ohne diese in der Dissociation der Verbrennungsprodukte bedingten Grenzen würde es durch immerwährende Aufspeicherung der Wärme in den Generatoren möglich gewesen sein, die Metalle und andere Substanzen zu verdampfen, die früher als schwer schmelzbar bezeichnet werden mussten. Dabei durften die Regeneratoren nur zum Theil abgekühlt, die Schwankungen zwischen den Wechseln also nur geringe sein, und es kam hauptsächlich darauf an, für die Einheit verbrannte Kohle das nothwendige Minimum an Steinfüllung zu bestimmen. Während, wie der Verf. in seiner Abhandlung ausführlich nachzuweisen sich bemüht, bei dem Siemens'schen Ofen die Bedingungen der Verbrennung die besten sind, die bei einer Gasfeuerung im Grossen überhaupt bis jetzt angewendet werden, und besonders für Erwärmung sehr weiter Räume oder Erzielung sehr hoher Temperaturen sich eignen, sind bei den übrigen besprochenen Generatoren die Bedingungen der Verbrennung weniger vollkommen, aber durch die anderweitige Benutzung der Abhitze in den ökonomischen Folgen nicht minder günstige. Betrachtet man zunächst den Boëtius-Ofen, so kann man eine Gastemperatur von 520 bis 720°, also höher als die des Siemens-Generators, wahrnehmen, während die Luft sich um ca. 400 bis 500° in den Kanälen der Feuerkammer erhitzen dürfte. Die resultirende Verbrennung wird unmittelbar an dem Zusammentreffen der beiden Verbrennungselemente um so viel weniger vollkommen sein, als die Durchschnittstemperatur der Mischung hinter der im Siemens-Ofen zurückbleibt. In Folge dessen wird anfänglich nicht alles Gas sich mit einem Mal entzünden, sondern nach und nach verbrennen, so dass die Flamme länger wird als beim Siemens-Ofen, und dass man die Hitze nicht so concentriren kann. Aehnlich ist es beim Bicheroux-Ofen, wo die Gase heisser sind als beim Boëtius-Ofen, die Lufterwärmung aber höchstens 200° erreicht. Auch hier ist es schwierig, eine solche Concentration der Hitze zu erreichen wie bei dem von Siemens und ein Dampfkessel am Ende des Ofens findet, wie bei dem Boëtius-Ofen, noch ausreichend Flammenbildung, d. h. Verbrennungserscheinungen gasförmiger Brennstoffe, um Dampf produciren zu können. Durch energischen, aufmerksamen Betrieb kann man auch in diesen beiden Generatorenformen stärkere Erhitzung der Verbrennungselemente hervorbringen, doch stets auf Kosten

der Gasqualität, die von selbst reicher an Wasser und Kohlensäure wird. Ob es möglich sein wird, dauernd Stahlschmelzungen, Glasfabrikationen mit derartigen Generatoren ebenso leicht auszuführen, wie mit dem von Siemens, müsse die Zukunft lehren. Für Eisenschweissen und Wärmen und für den Puddelprozess übertreffen die beiden Generatoren den Siemens'schen Generator in jeder, auch in der ökonomischen Beziehung. mindestens erreichen sie ihn.

Der Vergleich der zu der Fabrikation unerlässlich nothwendigen Wärme und der von dem pro Fabrikationseinheit verbrauchten Brennstoff producirten Wärmemenge, ein Verhältniss, welches man, wie der Verf. meint, als den Nutzeffekt eines Ofens bezeichnen könne, weist nach dass für den gleichen Prozess die besten Siemens-Oefen nicht mehr Effekt geben, als die Construktionen von Bicheroux, Boëtius und Ponsard, wobei nicht immer die Dampfproduktion mit eingeschlossen war. Am nächsten in der Vollkommenheit der Verbrennungserscheinung kommt dem Siemens-Ofen der Ofen von Ponsard. Nach calorimetrischen Messungen von Perissé schwanken die Gastemperaturen zwischen 675° und 950°, für den gewöhnlichen, zwischen 1105° und 1430° für den mit heisser Luft betriebenen Generator. Die Lufttemperatur beim Austritt aus dem Recuperator nimmt er auf 1000° an; sie wird wohl etwas darunter bleiben müssen, besonders wenn es sich um angeschlossene Dampfkesselheizung handelt. Hat man langflammige Kohlen, so wird die Anlage eines Dampfkessels hinter dem Recuperator nicht die geringsten Bedenken haben, während bei Kohlen entgegengesetzter Qualität vorsichtiger verfahren werden muss. Wie bei den Generatoren von Boëtius und Bicheroux, nur in etwa stärkerem Maasse, muss man die Kessellänge oder die Länge der Feuerkanäle am Kessel nie grösser nehmen, als der noch überschiessende Theil der Flamme ist. Am Ende des Kesselkanals dürfen die Gase ausgehen, vorher nicht; in diesem Falle arbeitet der Kessel unvollkommen, während man im umgekehrten Fall, wenn die Gase noch weiter brennen, Kohlen verliert.

Indem der Verf. die Vorzüge und Nachtheile der beiden Methoden der Gasfeuerungen,

α) der Regeneration (System Siemens)

β) der Recuperation (System Ponsard, Boëtius, Bicheroux), resumirt, so kommt er zu dem Schlusse, dass die vollkommenste und rascheste Verbrennung der Gase, wegen der absolut gleichen Temperatur der Verbrennungselemente, in dem Siemen'schen Ofen stattfinden muss, während die Recuperation darin weniger vollkommene Leistungen aufweist. Wenn trotzdem für die allgemeinere Einführung der Generatorfeuerungen mit Recuperation plaidirt werden muss, so geschieht dieses selbstverständlich nur in den Fällen, wo die erzielbare Temperatur dem auszuführenden Prozessse genügt, weil die Anlage billiger, die Erhaltung einfacher, die Benutzung der Ueberhitze zur Dampferzeugung möglich, die Brennstoffersparniss der gewöhnlichen Feuerung gegenüber nicht geringer ist als bei dem Siemens-Ofen. —

Ein auf die Verminderung von Rauch in Zürich sich beziehendes Gutachten ist in der „Eisenbahn“ [1]) abgedruckt. Ueber Orsat's Apparat, zur Ermittelung der Zusammensetzung der Rauchgase [2]), liegen weitere Mittheilungen vor von Rob. Muencke [3]) und von H. Seyberth [4]) (in Höchst a/M.).

Literatur.

1) Technologie der Wärme, Feuerungsanlagen, Schornsteine, Oefen, Heizung und Ventilation der Gebäude etc. von Rinaldo Ferrini (Prof. in Mailand). Unter Mitwirkung des Verf.'s aus dem Italienischen von M. Schröter (in Zürich). Mit einem einleitenden Vorworte von Gustav Zeuner (in Dresden). Mit 123 Holzschnitten. Jena 1877 (78), Herm. Costenoble. Preis 15 Mark.

Das vorliegende Werk füllt in vortrefflicher Weise eine empfindliche Lücke in der Fachliteratur aus. Seit Péclet's *Traité de la chaleur* (3ème édition 1860) und C. Schinz's Wärmemesskunst (1858) ist kein specielles Werk mehr über die Technologie der Wärme erschienen, obgleich es an zum Theil ausgezeichneten, oder mindestens brauchbaren Arbeiten auf dem Gebiete der technischen Wärmelehre in Form von Monographien nicht gefehlt hat. Es muss daher angesichts des enormen Aufschwunges der Technik und der Gründung von technischen Hochschulen dem Verf. als ein unbestreitbares Verdienst angerechnet werden, dass er zur Herausgabe des vorliegenden Buches sich entschloss, welches für den Techniker besonders dadurch von hohem Werthe ist, dass überall die praktischen Ergebnisse als Basis einer rationellen Theorie verwerthet erscheinen, so dass es dem ausführenden Techniker warm empfohlen werden kann.

Der Inhalt ist folgender: In den beiden ersten Kapiteln wird zunächst das Messen der Wärme behandelt und zwar im ersten die Thermometrie — Prüfung, Rectifikation und Correktur des Thermometers — und Pyrometrie (letztere sehr eingehend), woran sich im zweiten Kapitel die Calorimetrie mit ausführlichen, durch Beispiele erläuterten Angaben über Gebrauch und Correktur des Calorimeters anschliesst. Das dritte Kapitel enthält die Ableitung der Formeln für den Durchgang der Wärme durch Gefässwände in allen praktisch wichtigen Fällen. Im vierten Kapitel sind, wesentlich im Anschluss an Zeuner, die Hauptsätze der mechanischen Wärmetheorie in gedrängter Kürze entwickelt. Nach diesen gewissermaassen einleitenden Abschnitten kommt der Verf. im fünften Kapitel auf die Brennmaterialien zu sprechen und behandelt die verschiedenen Arten derselben, die Bestimmung ihres absoluten Wärmeeffektes, die Berechnung der zur Verbrennung nöthigen Luftmenge, des Gewichtes und Volumens der Verbrennungsprodukte, sowie endlich die Methoden zur Untersuchung der Steinkohlen in ausführlicher Weise. Das sechste Kapitel ist den Feuerungsanlagen für feste, flüssige und gasförmige Brennmaterialien gewidmet und finden namentlich letztere die gebührende Würdigung. Im Anschlusse daran gibt das siebente Kapitel eine rationelle Theorie und Berechnung der Schornsteine, die an verschiedenen Beispielen erläutert wird. Das achte Kapitel handelt von der künstlichen Zugerzeugung durch Ventilation, deren

1) Eisenbahn 1877 Nr. 29; daraus in Industrie-Blätter 1877 Nr. 41 p. 365; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 355.

2) Jahresbericht 1874 p. 1017; 1876 p. 1188.

3) Rob. Muencke, Dingl. Journ. CCXXV p. 557.

4) H. Seyberth, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 375; Berg- und hüttenm. Zeit. 1877 Nr. 17 p. 146.

Theorie und relative Vortheile gegenüber Schornsteinen gründlich besprochen werden. Das neunte Kapitel verbreitet sich über den Nutzeffekt der Feuerungsanlagen und die Controllirung derselben, wobei die Rauchverzehrungsapparate und die Analyse der Verbrennungsgase hervorzuheben sind. Die Reihe der speciellen Anwendungen eröffnet im zehnten Kapitel die Erhitzung fester Körper, also die verschiedenen Oefen zum Brennen von Ziegeln, Kalk, die Hochöfen etc. Im elften Kapitel wird die Erwärmung von Flüssigkeiten an den Beispielen der Dampfkessel, Destillations- und Concentrationsapparate etc. behandelt. Sehr ausführliche Behandlung findet dann im zwölften und dreizehnten Kapitel die Heizung und Ventilation der Gebäude, vom Kamin und Zimmerofen bis zur Dampf- und Warmwasserheizung, von der gewöhnlichen Zimmerventilation bis zur Ventilation von Kirchen, Kasernen, Theatern und Arbeitslokalen. Bei der grossen Wichtigkeit, welche man in neuerer Zeit diesem Gebiet beilegt, dürfte namentlich diese, durch sehr zahlreiche Beispiele von ausgeführten Heizungs- und Ventilationsanlagen illustrirte Abtheilung des Beifalls der Techniker sicher sein. Den Schluss des Ganzen bildet die Besprechung der Trockenapparate mit kalter und warmer Luft.

Zahlreiche, in den Text gedruckte Holzschnitte erläutern die Construktion und Anordnung der besprochenen Apparate und ein ausführliches Inhaltsverzeichniss und Sachregister erleichtern das Nachschlagen in dem Werke ganz wesentlich.

2) Katalog zur ersten Specialausstellung von Heizungs- und Ventilations-Anlagen in Cassel 1877. Cassel 1877. Selbstverlag des Gewerbe-Museums.

Dr. Ed. Wiederhold, der um die Industrie und Technik hochverdiente gegenwärtige Vorsitzende des Gewerbe-Museums in Cassel, hat den überaus glücklichen Gedanken realisirt, im Laufe des Sommers 1877 in Cassel eine Specialausstellung von Heizungs- und Ventilations-Anlagen zu veranstalten, die in allen Gauen des deutschen Reiches den lebhaftesten Anklang gefunden. Der für diese Fachausstellung bearbeitete Katalog unterscheidet sich von den meisten der bisher veröffentlichten Ausstellungskatalogen dadurch, dass die meisten der Ausstellungsobjekte durch eine entsprechende Schilderung erläutert wurden. Dank dieser Einrichtung ist dem Katalog ein bleibender Werth in der technologischen Literatur gesichert.

Es sei dem Referenten gestattet, auf den reichen Inhalt des Kataloges etwas näher einzugehen. Die Centralheizungen finden sich vertreten von G. A. Arnold in Berlin (combinirter Wasser-Luftheizungs-Apparat mit Mitteldruck-Wasserheizung), von Bacon in Berlin, Hamburg und Frankfurt a/M., von A. Basse in Cassel, der Berliner Aktiengesellschaft für Centralheizungs-, Wasser- und Gasanlagen (vormals Schäffer und Walker), S. J. Boller in Zürich-Stadelhofen, B. Harlow in Macclesfield, Joh. Haag in Augsburg, H. Liebau in Sudenburg, E. Kelling in Dresden, J. H. Reinhardt in Würzburg, das (nach den Systemen von H. Meidinger und Wolpert arbeitende) Eisenwerk Kaiserslautern, die Gesellschaft „Neptun" in Berlin. Scheele und Mark in Leipzig, Fr. Siemens in Dresden u. s. w. Neben den Centralheizungen sind auch die Heizapparate für einzelne Räume, Oefen und Herde für Wirthschafts-, gewerbliche und sonstige specielle Zwecke (darunter auch der von Fr. Siemens construirte Leichenverbrennungsofen) und die Ventilationsapparate in reicher Auswahl vertreten. Ebenso fehlen auch die Brennmaterialien und Orsat's Apparat zur Bestimmung der Rauchgase (von Herm. Rohrbeck in Berlin ausgestellt) und der bewährte Zugmesser zur Ermittelung der Luftverdünnung in Schornsteinen und Windleitungen (von dem chem. Laboratorium für Thonwaaren-Industrie von M. Seeger und Jul. Aron in Berlin) nicht.

(Der vorliegende Katalog ist in *zweiter* Auflage erschienen, die durch Illustrationen bereichert und auch im Texte wesentlich verbessert und vermehrt wurde.)

Bd.

3) Bericht über die Ausstellung von Heizungs- und Lüftungsanlagen in Cassel 1877. Von Hermann Fischer, Professor der Kgl. polyt. Schule in Hannover. Mit Abbildungen im Text und 3 lithogr. Tafeln. Stuttgart und Augsburg 1878. J. G. Cotta'sche Buchhandlung.

Der Verf. des vorliegenden sehr empfehlenswerthen Berichtes (der zunächst für Dingl. polyt. Journal geschrieben wurde; vergl. Bd. CCXXV p. 521; CCXXVI p. 1, 113 und 217) bespricht der Reihe nach 1) die Feuerungen; 2) die Wände und sonstigen Mittel, welche die erzeugte Wärme übertragen; 3) die Lüftungseinrichtungen; 4) die Luftklappen, Rauchhüte oder sogenannten Luftsauger und Geräthe.

4) Die Gasfeuerung oder die rationelle Construktion industrieller Feuerungsanlagen. Nach dem Französischen von A. Fichet und unter Berücksichtigung der in Deutschland erzielten Betriebsresultate, bearbeitet von L. Ramdohr. II. Theil (202 S. Text und 8 Tafeln). Halle a/S. G. Knapp 1877.

Der vor zwei Jahren erschienene I. Theil der Ramdohr'schen Gasfeuerung ist Jahresbericht 1875 p. 1120 besprochen worden. In dem jetzt erschienenen II. Theile finden sich zunächst allgemeine Belehrungen und Hinweise für die Einrichtung, den Bau und die Wartung von Gaserzeugern; hierauf bespricht und erläutert der Verf. in eingehender Weise die einzelnen Theile derselben, und bietet dann eine, durch gute Skizzen wesentlich unterstützte, kritische Uebersicht, über von der Praxis mehr oder weniger adoptirte Construktion verschiedener solcher Gasgeneratoren, wieder zunächst für direkte Gasfeuerung. Dann wendet sich der Verf. speciellen Anwendungen der Gasheizungen zu und bespricht zunächst diejenige in der Kalkbrennerei, wo sie sich, namentlich wo ein besonders reines Produkt verlangt wird, oder wo das zu leistende Produktionsquantum kleiner, als das des bewährten Hoffmann'schen Ringofens, besonders vortheilhaft erwiesen. Steinmann's schachtförmiger Kalkofen, für eine Produktion von etwa 350 Ctr. Kalk in 24 Stunden, sein bis zu 1500 Ctr. liefernder Basteiofen, Hodeck's Aenderungen und Verbesserungen an diesem Ofen, sowie Frühling's und Ponsard's Kalköfen werden dann eingehend beschrieben und die Art und Weise ihres Betriebes erläutert.

Ein weiteres, das vierte, Kapitel behandelt dann in ausführlicher Weise die, seit Mendheim's und A. Pütsch's verdienstvollen Arbeiten, nach anfänglichen Misserfolgen sich neuerdings doch einbürgernden Gasheizungsanlagen für das Brennen der verschiedenartigsten Produkte der Thonindustrie. Es bietet sich uns in diesem Abschnitte eine Uebersicht über die hier hauptsächlich zur Verwendung gekommenen Ofenanlagen, so den Steinmann'schen viertheiligen Brennofen, die Nehse'schen Oefen für Thonwaaren aller Art, namentlich für hochfeuerfeste Produkte, sowie die Oefen von Mendheim, Bock und Siebert. Zur Porcellanbrennerei übergehend, findet sich dann ein hochinteressanter Beitrag, in dem ausführlichen Berichte über die der Einführung der Gasfeuerung auf der k. Porcellanfabrik bei Berlin vorhergegangenen Versuche und Studien, der sich die Beschreibung der nach solchen acceptirten Möller und Mendheim'schen Ofenanlage und eine Besprechung des Venier'schen Porcellanofens anschliesst. Wiederholt wird von dem Verf. betont, wie ein rationelles Vorgehen bei Anlage und Verbesserung mit Gasheizung versehener Feuerungen nur an der Hand wissenschaftlicher Kontrole des Erreichten möglich gewesen; die Besprechung einiger Hilfsapparate des pyrotechnischen Studiums, des einfach und praktisch eingerichteten Orsat'schen Apparates zu leichter Untersuchung der Rauchgase auf ihre Zusammensetzung, und des Scheurer-Kestner'schen zum Messen des Schornsteinzuges schliesst dann das reiche Belehrung spendende kleine Werk, das, hat es

als Leser auch zunächst den Belehrung suchenden Mann der Praxis im Auge, doch auch von dem bereits tiefer Eingedrungenen als eine schätzbare Gabe begrüsst zu werden verdient.

5) Beschreibung und Berechnung der Vortheile des Gröbe-Lürmann-Generator's mit getrennter Ent- und Vergasung, mechan. Beschickung und Ausnutzung der Hitze [1]). Erste Auflage. Im Selbstverlage der Patentinhaber. Osnabrück 1878. Druck von J. G. Kiesling.

Die Generatoren von Gröbe-Lürmann, deren Einführung als ein grosser Fortschritt in der Geschichte der Pyrotechnik zu bezeichnen ist, unterscheiden sich von den bisher üblichen Generatoren hauptsächlich durch folgende Punkte: 1) Die Entgasung und Vergasung wird nicht mehr in dem nämlichen Raume, sondern in verschiedenen Räumen vorgenommen (*Entgasung* nennen die Patentträger die Austreibung der aus den Kohlen durch trockene Destillation entstehenden Gase und Dämpfe, *Vergasung* dagegen die Bildung von Kohlenmon- und -dioxyd durch Verbrennung der nach der Entgasung zurückbleibenden Koks mit Luft; erstere consumirt, letztere producirt Wärme); 2) Im Entgasungsraume findet durch äussere Kraft erzeugte Bewegung statt, die ein für die vortheilhafteste Vergasung passendes Produkt ermöglicht, so dass bei der Vergasung keine Kohlensäure entsteht; 3) Die Entgasung wird nur durch die aus dem Verbrauchsorte abziehende Hitze (Abhitze) bewirkt; 4) Die Gase treten mit hoher Temperatur in den Verbrennungsraum, weil der Generator nahe dem Verbrauchsort liegt und die Gase das frisch aufgeschüttete Brennmaterial nicht zu durchstreichen brauchen; 5) Regeneration ist daher überflüssig, Theerbildung ist unmöglich; 6) Alle Wärme wird vollständig und rationell ausgenutzt; 7) Jeder feste Brennstoff ist in diesem Generator verwendbar, jede, auch die backendste Steinkohle. Die Gröbe-Lürmann's Generatoren sind anwendbar für Stahl- und Roheisen-Schmelzöfen, Stahlwärmöfen, Schweiss- und Puddelöfen, Glasschmelzöfen, Dampfkesselfeuerungen, Schmelzöfen in chemischen Fabriken, Porcellan-, Steingut- und Ziegelbrennöfen. Die Generatoren sind im Deutschen Reiche (D. R. P. vom 7. Sept. 1877), Oesterreich, Ungarn, England, Frankreich, Belgien, den Vereinigten Staaten etc. patentirt. R. Wr.

6) Th. Erhard, Tabellen zur Feuerungskunde, Freiberg 1878. J. G. Engelhardt'sche Buchhandlung (M. Isensee).

7) G. Germinet, Le chauffage par le gaz. Paris 1877. Eugène Lacroix.

Zündrequisiten.

M. Schoenfliess [2]) (in Riga) lieferte eine Beschreibung der Herstellung der schwedischen Zündhölzer, die wir im Auszuge mittheilen. Die „schwedischen“ Zündhölzer unterscheiden sich von den früher gebrauchten Zündhölzern bekanntlich dadurch, dass die

1) Beschreibungen des Gröbe-Lürmann-Generators (nach der Patentanmeldung) finden sich Thonindustrie-Zeit. 1877 Nr. 48 p. 383; Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1877 Nr. 46 p. 367; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 446; Chem. Centralbl. 1878 p. 32.

2) M. Schoenfliess, Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1877 p. 177; Bayer. Industrie- und Gewerbebl. 1877 p. 204; Industrie-Blätter 1877 Nr. 30 p. 268; 31 p. 278; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 234.

Zündmasse keinen Phosphor enthält, und dass zum Uebertragen der Flamme der Zündmasse auf das Hölzchen nicht Schwefel, sondern Paraffin verwendet wird. Sie sind somit nicht nur giftfrei, sondern auch frei von dem unangenehmen Geruch, welchen die mit Phosphor und Schwefel versehenen Zündhölzchen bei der Entzündung entwickeln. Neben diesem Unterschied mehr chemischer Natur besteht noch ein Unterschied in der äussern Form, indem nämlich die gewöhnlichen Zündhölzer einen rundlichen durch hobelartige Werkzeuge hergestellten Querschnitt, die schwedischen dagegen einen kantigen, etwa quadratischen Querschnitt zeigen und das Ansehen haben, als seien sie durch Spalten erzeugt. Diese kantige Form ist für die schwedischen Zündhölzer insofern von Wichtigkeit, als nicht nur die Entzündung des Hölzchens durch die Zündmasse und das Weiterbrennen desselben wesentlich erleichtert werden, indem die Flamme an den feinsplittrigen Kanten sich leicht fortpflanzt, sondern auch die Poren des Hölzchens, welche durch hobelartige Werkzeuge mehr oder weniger zugedrückt werden, bei Anwendung spaltender Werkzeuge offen bleiben und so das Eindringen des Paraffins in das Hölzchen begünstigen. Aus diesen Gründen hat man bisher von der Herstellung rundlicher schwedischer Zündhölzer Abstand genommen, und auch das Publikum scheint, entgegengesetzt den früheren Gewohnheiten, mit der kantigen Form zufrieden zu sein.

Als Rohmaterial für die schwedischen Zündhölzer benutzt man meistens das poröse und wegen seines sonstigen geringen technischen Werthes billige Espenholz; indessen ist auch ein feinfaseriges Tannenholz brauchbar. Die Stämme, am besten von 300—550 Millim. Durchmesser, müssen in nassem Zustande verarbeitet werden; ist daher das Holz nicht in frisch gefälltem Zustande zu haben, so muss es vor der Verarbeitung einige Zeit im Wasser liegen.

Die Holzstämme werden zuerst in Stücke von 350—400 Millim. Länge, gleich der siebenfachen Hölzchenlänge, zerschnitten, wozu man sich am zweckmässigsten einer Pendelsäge bedient. Dieselbe besteht aus einem Kreissägeblatt von 900 Millim. Durchmesser, dessen Lagergestell an der Vorlegewelle pendelartig aufgehängt ist. Der zu zersägende Stamm ist auf ein Bett am Fussboden gelegt und kann durch Zahnstange und Zahnrad nach jedem Schnitt von Hand um die Klotzlänge vorgeschoben werden. Dieser Vorschub wird dadurch begrenzt, dass die Endfläche des Stammes gegen einen verstellbaren Anschlag stösst. Das Sägeblatt macht 900 Umdrehungen pro Minute und bedarf zu seinem Betrieb $^1/_2$ Pferdestärke. Zur Bedienung der Säge ist ein Mann erforderlich, zur Aufstellung wird ein Raum von 3,5 Meter Höhe, 3,5 Meter Länge und 1,8 Meter Breite gebraucht; das Gewicht der Pendelsäge mit Bett beträgt etwa 600 Kilo.

Die von der Säge gelieferten Klötze werden nunmehr von der Borke befreit. Das Schneiden und Entrinden der Blöcke geschieht am zweckmässigsten ausserhalb des Fabrikgebäudes, weil in diesem Falle

die sonst erforderliche Reinigung des Lokales von Sägespänen und Borke wegfällt. Es ist daher die Pendelsäge, um sowohl sie als auch den Arbeiter trotzdem vor den schädlichen Einflüssen der Witterung zu schützen, an der Aussenwand des Gebäudes unter einem passend angeordneten Vorsprung des Daches oder in einem angebauten Schuppen aufzustellen und zwar so, dass die Abfälle bequem in das Kesselhaus oder eine andere Feuerungsanlage geschafft werden können. Die auf der Pendelsäge hergestellten und von Borke befreiten Blöcke werden nun zunächst zu einem spiralförmigen Bande geschnitten, dessen Dicke gleich der Dicke eines Zündhölzchens ist. Diesem Zwecke dient die *Schälmaschine*, welche im Grunde nichts weiter ist als eine für diesen speciellen Arbeitszweck besonders eingerichtete Drehbank. Der Block wird zwischen Mitnehmerspitzen eingespannt und in continuirliche Drehung versetzt, während ein an einem Support befestigtes und den Block in seiner ganzen Länge angreifendes Messer continuirlich so bewegt wird, dass es sich für jede Umdrehung des Blockes um die Dicke eines Zündhölzchens in radialer Richtung vorschiebt. Zu gleicher Zeit theilen acht entsprechend angeordnete kleine Messer das Band in sieben Streifen, von denen jeder eine Breite gleich der Länge der herzustellenden Zündhölzer (etwa 50 Millim.) besitzt. Um mit dieser Maschine Bänder von verschiedener Dicke abschälen zu können, namentlich auch solche, wie sie zur Herstellung der Zündholzschachteln gebraucht werden, ist die Räderübersetzung zum Vorschieben des Messers als Wechselradvorgelege eingerichtet. Zu bemerken ist ferner, dass die Arbeitsthätigkeit der Maschine durch etwa in den Blöcken vorhandene Aststellen nicht beeinträchtigt wird. Die Maschine verlangt einen Arbeiter zu ihrer Bedienung, bedarf zu ihrem Betriebe 3 bis 4 Pferdestärken, wobei der Block 15 bis 20 Umdrehungen pro Minute macht, und zu ihrer Aufstellung einen Raum von 1,5 Meter Länge, 1,5 Meter Breite und 1 Meter Höhe. Ihr Gewicht beträgt etwa 750 Kilo.

Die auf der Schälmaschine gefertigten Bänder werden von einem Knaben in etwa 2 Meter lange Stücke zerrissen, die Aststellen herausgebrochen und dann zu Zündhölzchen zerschnitten. Die hierzu dienende *Abschlagmaschine* hat Aehnlichkeit mit einer Häckselmaschine und besteht aus einem horizontal aufgestellten, oben offenen, rechteckigen Holzkasten, an dessen einem Ende die Bänder 60- bis 70fach über einander und in zwei Reihen neben einander eingelegt werden. An dem andern, von Eisen hergestellten Ende des Kastens werden die Bänder von über Walzen gelegten Zuführgurten aus Gummi erfasst, zusammengedrückt und unter ein Messer geführt, welches sich in passender Führung durch Antrieb einer über dem Messer gelagerten Kurbelwelle und unter Vermittlung einer Pleuelstange vertical auf und nieder bewegt. Nach jedem Schnitt werden die Bänder durch ein von dem Messer aus in Bewegung versetztes Schaltwerk um die Dicke eines Zündhölzchen vorgeschoben. Auch hier ist, wie bei der Schälmaschine, durch Wechselräder dafür gesorgt, dass der Vorschub innerhalb gewisser Grenzen

beliebig verändert werden kann. Das Messer vermag bei Betrieb durch Elementarkraft bis 120 Schnitte, bei Handbetrieb bis 60 Schnitte pro Minute auszuführen. Zur Bedienung der Maschine sind zwei Kinder erforderlich, zum Betriebe etwa $^1/_3$ Pferdestärke. Sie kann im Verein mit einer Schälmaschine bei Betrieb durch Elementarkraft bis 10 Mill., bei Handbetrieb bis 5 Mill. Hölzchen pro Tag liefern, und bedarf bei einem Gewicht von etwa 400 Kilo einen Raum von 2,5 Meter Länge, 1 Meter Breite und 2 Meter Höhe zu ihrer Aufstellung. Die von der Abschlagmaschine gelieferten nassen Hölzchen müssen nun zuvörderst getrocknet und von den untermischten Splittern befreit werden.

Zum *Trocknen* bedient man sich der Trockentrommeln. Dieselben bestehen aus einem eisernen cylinderischen Gerippe von 3 Meter Länge und 0,8 Meter Durchmesser, welches mit Drahtgaze überzogen ist. Solcher Trommeln sind in horizontaler, aber etwas geneigter Richtung je zwei über einander in einem gemauerten Ofen so gelagert, dass sie durch auf die Achsen gesteckte Riemenscheiben in langsame Drehung versetzt werden können. Die Hölzchen gelangen durch einen in der Ofendecke angebrachten Trichter in die obere Trommel, passiren dieselbe und fallen dann ebenfalls durch Vermittlung eines Trichters in die untere Trommel. Der Ofen ist an seiner untern Fläche aus Eisenplatten hergestellt, die durch eine darunter angebrachte Feuerung erhitzt werden, wobei Borke, Sägespäne und die Abfälle der Schälmaschine und Abschlagmaschine als Brennmaterial dienen. Selbstverständlich ist für ein Entweichen des bei dem Trocknen sich bildenden Wasserdampfes durch Anordnung eines besondern Dunstrohres Sorge zu tragen. Bei 30 Umdrehungen pro Minute bedürfen je zwei Trommeln $^1/_3$ Pferdesträrke zu ihrem Betriebe; ein besonderer Arbeiter zur Bedienung ist nicht erforderlich. Nach dem Trocknen sind die Hölzchen von den beigemengten Splittern zu befreien, was dadurch geschieht, dass die Hölzchen auf Siebe von 1,3 Meter Länge und 0,6 Meter Breite gebracht werden, die in einem horizontal aufgehängten Rahmen durch eine Kurbelwelle eine rüttelnde Bewegung erhalten; durch diese rüttelnde Bewegung werden die Hölzchen zugleich parallel gelegt. Die Siebe bestehen aus einem hölzernen Rahmen, welcher der Länge nach durch Holzleisten in 14 gleiche Abtheilungen getheilt ist, von denen jede eine Länge hat, welche etwas mehr beträgt als die Länge eines Hölzchens. Jede dieser Abtheilungen ist der Breite nach durch Scheidewände von Zinkblech in 13 gleiche Theile getheilt, so dass der ganze Rahmen in $13 \times 14 = 182$ Kästchen zerfällt, die etwa die Grösse der Zündholzschachteln haben und deren Bodenfläche von einem aus parallelen Eisen- oder Zinkstäbchen bestehenden Rost gebildet wird. Die Stäbchen des Rostes liegen parallel der Länge der Kästchen und zwar in solcher Entfernung von einander, dass Splitter und zu dünne Hölzchen hindurchfallen können, die guten Hölzchen dagegen zurückgehalten werden. Beim Rütteln legen sich dann die Hölzchen wohl geordnet in die einzelnen Kästchen hinein. Wird dann nach vollendetem Sieben ein hölzerner Deckel auf das Sieb

gelegt und dasselbe umgekehrt und vom Deckel abgehoben, so erhält man auf dem letztern die Hölzchen in einzelnen Häufchen, die endlich mit der Hand zusammengeschoben und in passende Kästchen eingelegt werden.

Nach diesen vorbereitenden Arbeiten des Trocknens, Siebens und Gleichlegens ist die Fabrikation so weit vorgeschritten, um die Hölzchen mit Paraffin zu tränken und mit Zündmasse zu versehen, eine Arbeit, welche das *Tunken* genannt wird. Es ist klar, dass für die Massenfabrikation gefordert werden muss, dieses Tunken nicht mit jedem einzelnen Hölzchen besonders, sondern mit einem oder mehreren Tausend zugleich vornehmen zu können, ohne dass in diesem letztern Falle ein Zusammenkleben der einzelnen Hölzchen durch Paraffin oder Zündmasse stattfindet. Dieser Forderung wird dadurch genügt, dass mehrere Tausend Hölzchen zugleich in einen Klemmrahmen derartig eingespannt werden, das jedes einzelne von den benachbarten einen genügend grossen Abstand erhält. Der Klemmrahmen besteht aus 44 hölzernen Latten von 440 Millim. Länge mit einem rechteckigen Querschnitt von 24 Millim. Höhe und 7 Millim. Breite. Die Latten sind auf zwei in einer dickern Latte befestigte Eisenstäbe aufgereiht, zu welchem Zweck jede derselben in der Nähe ihrer Enden mit passenden Löchern versehen ist. In den Zwischenräumen zwischen je zwei Latten sind nun die Hölzchen, und zwar 50 an der Zahl, so einzulegen, dass sie alle gleichen Abstand von einander erhalten. Um dies zu erreichen, werden die Klemmrahmen in die *Einlegemaschine* und zwar auf einen horizontalen Tisch derselben gelegt, welcher mit zwei seitlichen Leisten versehen ist. Die letzteren dienen keilförmig zugeschärften Schiebern zur Führung, welche von beiden Seiten paarweise nach einander zwischen je zwei Latten gedrängt werden, um die für das Einlegen der Hölzchen erforderlichen Zwischenräume herzustellen. Denkt man sich nun rechtwinklig zu den Latten des Klemmrahmens unter demselben ein Stabsystem, durch welches die Zwischenräume zwischen den Latten der Breite nach in 50 gleiche Theile getheilt werden, so bildet der Klemmrahmen im Verein mit diesem Stabsystem gleichsam ein Netz von $4 \times 50 = 2200$ Maschen von solcher Grösse, dass in jeder derselben ein Hölzchen in stehender Lage bequem Platz finden kann. Es kommt jetzt nur noch darauf an, die Hölzchen in die einzelnen Maschen einzustecken, und die die Latten aus einander drängenden Schieber zurückzuziehen und die Hölzchen durch Zusammenspannen des Klemmrahmens in demselben festzuhalten, um dann endlich die über die Ebene des Klemmrahmens hervorstehenden Enden des Hölzchens mit Paraffin und Zündmasse zu versehen.

Das genannte Stabsystem wird gebildet von dem Tisch der Einlegemaschine, welcher zu diesem Zweck mit 50 senkrecht zu den Latten verlaufenden Rinnen von etwa 4 Millim. Breite ausgestattet ist. Damit indessen die Hölzchen beim Einlegen in die Maschen in verticaler Richtung eine sichere Führung erhalten, ist auch über den Latten des Klemmrahmens ein gleiches Stabsystem in Form eines rostartig gestalteten Deckels angeordnet, welcher um ein Scharnier drehbar ist.

Das Einstecken der Hölzchen in die Maschen des Netzes wird durch zwei über diesen Deckel gelegte und ebenfalls um Scharniere drehbare Holzrahmen bewirkt, von denen der untere ein Röhrchensystem derart enthält, dass über jede Masche des Netzes ein Röhrchen zu stehen kommt, während der obere mit den einzulegenden Hölzchen angefüllt ist. Um endlich das sichere Herabgleiten der Hölzchen aus dem Füllrahmen durch die Röhrchen in die Maschen des Netzes zu begünstigen, ist ein Rüttelwerk vorgesehen, welches auf den Füllrahmen und auf den Röhrchenrahmen einwirkt. In Betreff der Latten des Klemmrahmens ist noch zu bemerken, dass die oben gemachte Angabe, sie haben einen rechteckigen Querschnitt, insofern nicht ganz genau ist, als die einander zugekehrten Seitenflächen zweier Latten nach schwach gekrümmten, congruenten Kreisbögen geformt sind, wodurch erreicht wird, dass auch Hölzchen von nicht ganz gleicher Dicke beim Zusammenspannen des Rahmens sicher festgehalten werden. Die Einlegemaschine wird von Hand betrieben und durch einen Arbeiter bedient, welcher im Stande ist, pro Tag $1^1/_4$ Mill. Hölzchen zum Tunken fertig einzulegen. Die Maschine beansprucht zu ihrer Aufstellung einen Raum von 1,5 Meter Länge, 1,25 Meter Breite und 2 Meter Höhe und wiegt etwa 350 Kilo. Es gehören zu derselben 300 Klemmrahmen, von denen jeder ein Gewicht von 2,3 Kilo hat. Die in der Einlegemaschine mit Hölzchen gefüllten Klemmrahmen werden am zweckmässigsten in aus Winkeleisen angefertigten Rahmenständern zu je 20 Rahmen aufgestapelt und diese in angefülltem Zustande durch besondere zweirädrige Transportwagen dem Tunkherd zugeführt.

Der *Tunkherd* besteht aus einem gemauerten Ofen, in welchen drei flache, offene Pfannen von rechteckiger Gestalt eingesetzt sind. Von diesen dient die erste dazu, die Hölzchen zu wärmen, um die Luft in den Poren zu verdünnen und dadurch das Eindringen des Paraffins zu begünstigen; die zweite Pfanne ist mit geschmolzenem Paraffin, die dritte mit der Zündmasse angefüllt. Der Arbeiter hat nun die in dem Klemmrahmen eingespannten erwärmten Hölzchen mit ihren Enden zuerst in die Pfanne mit Paraffin und dann in diejenige mit Zündmasse einzutauchen. Das gleichmässige Auftragen der Zündmasse kann indessen auch dadurch erfolgen, dass man den Rahmen mit der zu tunkenden Seite der Hölzchen über eine eiserne, mit Gummi überzogene und leicht drehbare Walze hinwegzieht, welche mit ihrer untern Seite in die Zündmasse eintaucht, während ein verstellbares Abstreichlineal dafür sorgt, dass die Zündmasse gleichmässig und in einer entsprechend dicken Schicht auf der Walze vertheilt wird. Bei Benutzung eines solchen Tunkapparates ist ein geübter Arbeiter im Stande, pro Tag die Hölzchen von 3500 bis 4000 Rahmen, d. h. etwa 8 Mill. Hölzchen mit Zündmasse zu versehen. Nachdem so Paraffin und Zündmasse auf die Hölzchen übertragen sind, legt man die Rahmen wieder in die Rahmenständer und bringt sie zum Zweck des Trocknens der Zündmasse in eine geheizte Kammer, um sie hiernach zu entleeren.

Das Herausnehmen der Hölzchen aus den Rahmen geschieht bei kleinem Betrieb von Hand, indem der Arbeiter die Rahmen vertical vor sich aufstellt, sie losspannt und eine Latte nach der andern abhebt, nachdem die Hölzchen jeder Latte mit der Hand zusammengeschoben und in bereit stehende Schachteln eingelegt sind. Bei grösserm Betriebe ist es indessen vorzuziehen, das Herausnehmen der Hölzchen durch eine besondere Maschine, die *Auslegemaschine*, erfolgen zu lassen. Die von dieser Maschine zu lösende Aufgabe besteht darin, die Latten der losgespannten Rahmen ein wenig auseinander zu drängen, die dadurch locker gemachten Hölzchen hinauszuschieben und wohl geordnet in Kästchen zu legen. Zum Lockern der Hölzchen besitzt die Maschine einen horizontal aufgestellten, mit Längsfurchen ausgestatteten Tisch von ähnlicher Einrichtung wie bei der Einlegemaschine, auf welchen die Rahmen aufgelegt werden, um deren Latten durch keilförmig zugeschärfte und in seitlichen Leisten geführte Schieber auseinander zu drängen. Derselbe Mechanismus, welcher die Schieber paarweise nach einander vorschiebt, bewegt auch eine über dem Rahmen angebrachte und über die ganze Breite desselben sich erstreckende Bürste, welche in Scharnieren drehbar ist und nach Lockerung je zweier benachbarter Latten einen kurzen Schlag gegen die zwischen denselben sich befindenden Zündhölzer ausführt, so dass dieselben in die Furchen des Tisches hinabfallen. Zum Fortschaffen der Hölzchen aus diesen Furchen sind auf dem Grunde derselben Gummiriemen angeordnet, die über zwei an den Enden des Tisches gelagerte Riemenscheiben gelegt sind und durch Drehen der letzteren so lange in Bewegung erhalten werden, bis der eingelegte Rahmen völlig entleert ist. Die von den Kautschukriemen mitgenommenen Hölzchen fallen von denselben in einen durch ein Rüttelwerk bewegten Kasten, aus welchem sie endlich herausgenommen und in bereitstehende Schachteln verpackt werden. Die Maschine wird von Hand bewegt und kann täglich 1000 Rahmen mit etwa 2 Mill. Hölzchen entleeren. Sie verlangt einen Arbeiter zur Bedienung und bedarf bei einem Gewicht von etwa 450 Kilo einen Raum von 1,5 Meter Länge, 1,25 Meter Breite und 1 Meter Höhe zu ihrer Aufstellung. —

Die Masse der schwedischen Zündhölzer aus der Fabrik von Butz in Augsburg besteht nach einer Analyse von C. Reischauer [1]) aus Kaliumchlorat 59,3, Bariumchromat 21,6, Schwefel 2,3, in Salzsäure unlöslicher Mineralsubstanz 4,0, Klebmittel u. s. w. 12,8. — Das Mittel, das Nachglimmen der schwedischen Zündhölzer zu verhüten, besteht nach der Meinung von E. Jacobsen [2]) in der Imprägnation der Hölzer mit einer verdünnten Lösung von Magnesiumsulfat.

1) C. Reischauer, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 1343; Chem. Centralbl. 1877 p. 633; Deutsche Industriezeit. 1877 p. 329; Bayer. Bierbrauer 1877 Nr. 17 p. 246.

2) Industrie-Blätter 1877 Nr. 23 p. 211.

Register.

Leipzig, Walter Wigand's Buchdruckerei.